Délégation des Antilles - Station du Robert

X. Bodiguel, J.A. Bertrand et J. Fremery

Mai 2011

emer

Devenir de la chlordécone dans les réseaux trophiques des espèces marines consommées aux Antilles

(CHLORETRO)

Rapport final









Numéro d'identification du rapport :	date de publication mai 2011					
Diffusion : libre X restreinte interdite	nombre de pages : 46 bibliographie (Oui)					
Validé par :	langue du rapport					
Version du document :	rialiçais					
Titre et sous-titre du rapport Devenir de la chlordécone dans les réseaux trophiques des espèces marines consommées aux An (CHLORETRO)						
Auteur(s) principal(aux)	Organisme / Direction / Service, laboratoire					
X. Bodiguel, J.A. Bertrand, et J. Fremery	Délégation des Antilles - Station du Robert,					
	Département Ecologie et modèles pour					
	l'halieutique - Nantes					
Collaborateur(s) :	Organisme / Direction / Service, laboratoire					

Résumé

La chlordécone est un insecticide organochloré qui a été utilisé aux Antilles de 1972 à 1993 afin de combattre un charançon s'attaquant aux racines des bananiers. Très persistant dans le milieu, la molécule est véhiculée des terres contaminées vers les systèmes aquatiques par le biais des matières particulaires fines, contaminant ainsi le milieu marin côtier. L'objectif de l'étude était de caractériser le devenir de la chlordécone dans les réseaux trophiques de la macrofaune côtière. Il s'agissait en particulier de tenter d'identifier ses voies d'entrée à partir des apports terrigènes et sa propagation au sein de ces réseaux. Le modèle d'étude est une baie de la Martinique, avec les herbiers à phanérogamme comme système de production primaire.

DSV-Martinique - ODE-Martinique - ONEMA

Les résultats obtenus ont montré que les apports terrigènes ont une influence sur les niveaux de contamination de la faune marine, les individus d'une même espèce et aux caractéristiques comparables apparaissant plus contaminés lorsqu'ils sont proches des exutoires des rivières que lorsqu'ils en sont plus éloignés. Cette contamination présente une bioamplification le long des réseaux trophiques, depuis les producteurs primaires jusqu'aux espèces de rang trophique élevé tels que les carnivores de deuxième ordre (facteur de bioamplification trophique estimé entre 1,4 et 1,9). Le lieu de vie et le mode d'alimentation ont ainsi été identifiés comme jouant une rôle important sur les niveaux de contamination.

Des phénomènes de bioaccumulation ont été avérés chez deux espèces pour lesquelles le niveau de contamination par la chlordécone est élevé, *Chloroscombrus chrysurus* et *Callinectes danae*. Mais cette caractéristique ne s'applique pas à toutes les espèces étudiées. Une diminution des niveaux de contamination a même été observée au cours de la vie de la langouste blanche *Panulirus argus*. Elle est principalement attribuée à une migration de l'espèce vers le large entre les phases juvéniles et adultes.

Le présent rapport apporte ainsi des connaissances nouvelles sur les modalité de transfert de la chlordécone en milieu marin, en particulier sur la capacité de transfert de la molécule dans les réseaux trophiques, sur la capacité des organismes à la bioaccumuler ainsi que sur l'influence du mode de vie et de l'alimentation des espèces sur leurs niveaux de contamination. Il met en évidence le rôle de l'écologie des espèces dans les niveaux de contamination. Malgré les progrès accomplis, ces résultats restent encore fragmentaires.

Ont participé aux travaux

X Bodiguel*, J.A. Bertrand** et J. Fremery* * Ifremer-Martinique, ** Ifremer-Nantes Pêcheurs professionnels de Martinique Observateurs du SIH de l'Ifremer Martinique

Analyses de chlordécone réalisées par les laboratoires Idhesa Bretagne Océane - Plouzané, France.

Analyses des isotopes stables du carbone et de l'azote réalisées par le laboratoire SCRI du Scottish Crop Research Institute – Dundee, Ecosse.

Financement. La présente étude a bénéficié de financements de l'Onema, de l'ODE de Martinique, de la DSV de martinique et de l'Ifremer. Elle a été été réalisée dans le cadre du plan Chlordécone 2008-2010.

Citation. Bodiguel X., Bertrand J. A. et J. Fremery, 2011. Devenir de la chlordécone dans les réseaux trophiques des espèces marines consommées aux Antilles (CHLORETRO). Rapport final de Convention Ifremer, ODE Martinique et DSV Martinique. Ifremer, Martinique. http://archimer.ifremer.fr/doc/00036/14684/. 46 p.

Sommaire

Introduction	1
Partie 1 : Contexte scientifique	3
LA BAIE DU ROBERT	
Les especes etudiees	4
LA CHLORDECONE	7
Les Polluants Organiques Persistants	7
Nature et propriétés chimiques de la chlordécone	7
Toxicité	8
Effets algus	99 ۵
RISOLE SANITAIRE ET REGI EMENTATION	
LA BIOACCUMULATION	10
La bioconcentration	10
La bioamplification	11
Les isotopes stables	11
Utilisation des isotopes stables dans l'étude des réseaux trophiques	11
Principe de fractionnement isotopique	12
Les isotopes mesurés	12
Partie 2 · Matériel et méthodes	13
ECHANTILIONNAGE	13
Stratégie d'échantillonnage	13
Moyens mis en œuvre	14
Prélèvements, mesures biométriques et caractérisation des échantillons	14
Identification des espèces, biométrie	14
Effet de la congélation	15
Gestion des prelevements et données de pêche	16 16
Prélèvement de chair de noissons et crustacés	16
Préparation des échantillons de Thalassia testudinum	
Préparation des échantillons pour analyses isotopiques	16
Methodes chimiques	17
Détermination et quantification de la chlordécone	17
Principe de la méthode 10.MOA.33	17
Purification : sur colonne de Florisii conditionnee au solvant. Fractionnement specifique et recuperation de la fraction contenant la chlordécone et l'étalon interne	17
Analyse : Injection de 10 µL en LC/MS-MS.	
Validation de la méthode	18
Analyses isotopiques	18
Principe de l'analyse	
Mode opératoire	10
vandation de methode analytique	19
Partie 3 : Structure des réseaux trophiques	21
RESULTATS	21
Positionnement trophique des espèces étudiées	22
Relation entre le secteur et les ratios isotopiques	23
Relation entre la taille des individus et leur niveau trophique	25
Discussion	26
Positionnement tropnique des espèces etudiees	20 کر
Flovenance des sources en carbone Influence du secteur sur les valeurs isotopiques	20 28
Influence de la taille des individus sur leur niveau tronhique	20 28
Partie 4 : Devenir de la chlordécone dans les réseaux trophiques	29
RESULTATS	29
Niveaux de contamination dans les différentes matrices	29
Relation entre niveau trophique et niveau de contamination	30
Relation entre source de mattere organique et niveaux de contamination	32 22
Relation entre l'âne des individus et les niveaux de contamination	33 2 م
Remnon entre i age des individas el les nivedas de contamination	

DISCUSSION	
Niveaux de contamination dans les différentes matrices	
Bioamplification	
Influence de la source de matière organique sur les niveaux de contamination	
Influence de la proximité des apports terrigènes sur les niveaux de contamination	
Influence de l'âge des individus sur les niveaux de contamination	
Influence du sexe et de la maturité des individus sur les niveaux de contamination	
Influence potentielle de la mobilité des espèces sur les niveaux de contamination	
Conclusion	41
Perspectives	
Références bibliographiques	

Introduction

Une préoccupation majeure aux Antilles françaises concerne la contamination de l'environnement par un pesticide, la chlordécone (ou képone). Cet insecticide organochloré a été utilisé de 1972 à 1993 dans les bananeraies afin de combattre le charançon *Cosmopolites sordidus*, un insecte s'attaquant aux racines des bananiers. Très persistant dans le milieu, il est véhiculé des terres contaminées vers le milieu marin côtier par le biais des matières particulaires fines, contaminant ainsi le milieu marin. Pour répondre à cette préoccupation, un premier plan d'action national Chlordécone a été lancé en 2008. Une des priorités a été d'évaluer la contamination des ressources naturelles par la chlordécone, incluant les espèces halieutiques marines, afin de constituer un préalable à la définition de mesures visant à réduire le risque de contamination des populations humaines consommant ces produits. Ainsi, des études récentes ont montré un niveau de contamination significatif de certaines espèces marines côtières exploitées par la pêche aux Antilles françaises. Elles ont également permis d'identifier certains déterminants de cette contamination, en liaison avec les caractéristiques propres des milieux marins côtiers et la biologie des espèces étudiées, en particulier leur mode de vie et leur niveau trophique (projet Ifremer-Onema, Bertrand *et al.*, 2009).

Par ses propriétés, ce pesticide peut potentiellement intégrer la base des réseaux trophiques marins, être bioaccumulé dans les organismes et bioamplifié le long des réseaux trophiques. Le présent projet vise à étudier ces phénomènes, afin de mieux appréhender la dispersion du contaminant dans le milieu marin et d'en inférer sur son devenir dans les espèces exploitées par la pêche. Ainsi, l'objectif principal a été d'identifier et de quantifier des processus clés qui agissent sur le devenir de la chlordécone dans les réseaux trophiques marins côtiers des Antilles françaises, par l'étude des transferts des contaminants dans ces réseaux. Il a pour but de déterminer les niveaux de contamination par la chlordécone d'espèces cibles halieutiques à différents échelons du réseau trophique, à déterminer et comparer les processus de bioaccumulation pour différentes espèces et à renseigner des valeurs de biodisponibilité à l'aide des facteurs de transfert. Pour cela, le sujet a été décomposé en deux grands axes :

- Axe 1 : Voies d'intégration de la chlordécone dans les réseaux trophiques marins à partir des apports terrigènes.

- Axe 2 : Propagation de la chlordécone dans les réseaux trophiques marins côtiers.

Pour chacun des axes, plusieurs grandes questions ont été formulées. Elles conditionnent la structure générale de l'étude. Ainsi pour l'axe 1, deux questions principales ont été posées :

- Y a-t-il intégration de la chlordécone par les producteurs primaires ainsi que par des animaux vivant au contact direct avec les sédiments ?

- Y a-t-il une influence de la proximité des apports terrigènes sur les niveaux de contamination ?

Pour le thème 2, deux questions principales ont aussi été posées :

- Y a t'il bioaccumulation de la chlordécone au niveau spécifique ?

- Y a t'il bioamplification de la chlordécone le long des réseaux trophiques ?

La figure 1 présente l'articulation des ces axes et hypothèses de départ dans une représentation théorique simplifiée du devenir de la chlordécone dans le milieu marin.



Figure 1 : Schéma de l'articulation des axes et hypothèses scientifiques proposés dans un système théorique du devenir de la chlordécone dans le milieu marin.

Pour répondre à ces questions, des méthodes ont été développées pour mettre en évidence le rôle de la nature et de la complexité des réseaux trophiques dans les transferts des contaminants par voie trophique en milieu marin. La reconstitution de réseaux trophiques et l'incorporation de la matière organique terrestre dans les différents compartiments de ce réseau ont été abordées par la mesure des isotopes stables du carbone et de l'azote. La chlordécone a été systématiquement mesurée dans l'ensemble des compartiments constituant les réseaux trophiques étudiés, des sédiments jusqu'aux espèces cibles, en passant par les producteurs primaires. Afin d'étudier les variations spatiales de la contamination et l'influence des apports terrigènes, plusieurs sites de prélèvement ont été choisis, différents par leur éloignement des zones de dépôt. La baie du Robert, située sur la côte est de la Martinique, a été choisie comme zone d'étude.

Ce projet pluridisciplinaire associe des compétences dans les domaines de l'écologie côtière, de la chimie environnementale, de la biologie des poissons et des ressources halieutiques. L'innovation majeure de cette étude est une forte intégration verticale depuis l'étude de la contamination d'espèces, contribuant à l'évaluation de l'exposition humaine aux contaminants, jusqu'aux processus biogéochimiques fondamentaux en passant par la biodisponibilité de ce contaminant pour chaque niveau trophique, étape indispensable pour l'étude des effets toxiques à long terme.

Ce rapport s'articule en quatre parties. La première partie expose les connaissances fondamentales qui soutiennent notre approche. Elle décrit les spécificités de la zone d'étude, les caractéristiques biologiques des principales espèces étudiées, présente les propriétés physico-chimiques et le comportement de la chlordécone dans l'environnement marin, définit la notion de bioaccumulation et décrit l'utilisation des isotopes stables dans l'étude des réseaux trophiques. La seconde partie présente la stratégie et les moyens mis en œuvre pour l'échantillonnage et les méthodes chimiques et biochimiques appliquées, ainsi que leur validation. Les résultats obtenus sont présentés et discutés dans les parties 3 et 4. La partie 3 présente les résultats obtenus dans l'étude de la structure des réseaux trophiques, et la partie 4 ceux obtenus dans l'étude du devenir de la chlordécone dans ces derniers. Enfin, l'ensemble des connaissances acquises sont synthétisées dans une conclusion, dans laquelle sont également exposées les perspectives qu'ouvre cette étude.

La baie du Robert

Située sur la côte Atlantique de la Martinique, la baie du Robert pénètre fortement à l'intérieur des terres et est protégée par une série de dix îlets et une barrière corallienne. La baie est exposée aux vents d'est dominants. Trois cours d'eau principaux et permanents s'y déversent : les ravines Mansarde Catalogne et Gaschette, ainsi que la rivière Cacao. Les apports potentiels de chlordécone par ces cours d'eau en font une zone d'étude intéressante, où les effluents des bassins versants pourraient avoir un temps de résidence non négligeable. Le renouvellement des eaux de la baie, assuré par les marées et le vent, est en effet estimé entre 2% et 8% par jour selon la marée (Impact-Mer, 1999). Les eaux superficielles entrent dans la baie par les passes et sont poussées par les alizés vers le fond de la baie. Le faible renouvellement des eaux en fait un espace particulièrement sensible aux problèmes d'hyper-sédimentation, et donc aux pollutions d'origine anthropique. Par ailleurs la baie du Robert offre un large panel de biocénoses où se succèdent mangroves, herbiers de phanérogammes et communautés coralliennes (fig. 2), permettant un large choix de systèmes et d'espèces pour cette étude. Enfin, l'implantation de la délégation Ifremer des Antilles en bordure nord de la baie est un atout pour la réalisation de l'échantillonnage.



Figure 2 : Carte de localisation de la baie du Robert et carte des biocénoses (d'après Legrand, 2009).

Les espèces étudiées

La complexité des réseaux trophiques tropicaux ne permettant pas d'étudier toutes les espèces, il a été décidé de ne sélectionner que quelques espèces modèles. Les critères de sélection sont en lien direct avec les questions scientifiques posées.

La baie du Robert présente trois écosystèmes principaux, distincts par leur type de production primaire : système corallien, mangrove et herbier de phanérogames. Le système « herbier » y étant pleinement représenté (du fond à la sortie de la baie), il a été choisi comme système de production primaire modèle pour cette étude. Il présente par ailleurs l'avantage d'abriter une large diversité d'espèces animales, tout en conservant une certaine simplicité, puisque le nombre d'espèces de producteurs primaires y est réduit (principalement *Thalassia testudinum*, et secondairement *Syringodium filiforme*).

Pour l'étude de la bioamplification trophique, des espèces de différentes positions et types trophiques (herbivore, carnivore et détritivore) ont été choisies. Les autres critères de sélection se rapportent au degré de mobilité de ces espèces, leur présence dans différents secteurs de la baie du Robert, leur intérêt halieutique, et enfin leur capturabilité. Au total, 23 espèces animales ont été étudiées au cours de cette étude. Leur position dans la classification est présentée dans le tableau 1.

Nom vernaculaire	Ordre	Sous ordre	Famille	Genre	Espèce	Cat. trophique
Chirurgien docteur	Perciformes	Acanthuroidei	Acanturidae	Acanthurus	chirurgus	Herbivore
Parapèle	Perciformes	Percoidei	Sparidae	Archosargus	rhomboidalis	Omnivore
Courbine	Perciformes	Percoidei	Sciaenidae	Bairdiella	ronchus	Carnivore 2
Crabe lénée	Décapodes	Pleocyemata	Portunidae	Callinectes	danae	Détritivore
Brochet de mer	Perciformes	Percoidei	Centropomidae	Centropomus	undecimalis	Carnivore 2
Carangue dorée	Perciformes	Percoidei	Carangidae	Chloroscombrus	chrysurus	Carnivore 1
Blanche irlandaise	Perciformes	Percoidei	Gerreidae	Diapterus	auratus	Carnivore 1
Gorette noire	Perciformes	Percoidei	Haemulidae	Haemulon	bonariense	Carnivore 1
Gorette jaune	Perciformes	Percoidei	Haemulidae	Haemulon	flavolineatum	Carnivore 1
Gorette blanche	Perciformes	Percoidei	Haemulidae	Haemulon	plumieri	Carnivore 1
Marignan tet-fé	Beryciformes	Holocentroidei	Holocentridae	Holocentrus	rufus	Carnivore 1
Barbeze	Perciformes	Percoidei	Sciaenidae	Larimus	Breviceps	Carnivore 2
Vivaneau sorbe	Perciformes	Percoidei	Lutjanidae	Lutjanus	analis	Carnivore 2
Sarde jaune	Perciformes	Percoidei	Lutjanidae	Lutjanus	apodus	Carnivore 2
Sarde bon dieu	Perciformes	Percoidei	Lutjanidae	Lutjanus	synagris	Carnivore 2
Sarde à queue jaune	Perciformes	Percoidei	Lutjanidae	Ocyurus	chrysurus	Carnivore 2
Langouste blanche	Décapodes	Macrura Reptantia	Palinuridae	Panulirus	argus	Omnivore
Barbure argenté	Perciformes	Percoidei	Sciaenidae	Polydactylus	virginicus	Carnivore 2
Rouget-barbet tacheté	Perciformes	Percoidei	Mullidae	Pseudupeneus	maculatus	Carnivore 1
Gros coulirou	Perciformes	Percoidei	Carangidae	Selar	crumenophtalmus	Planctonophage
Carangue lune	Perciformes	Percoidei	Carangidae	Selene	vomer	Carnivore 2
Perroquet vert	Perciformes	Labroidei	Scaridae	Sparisoma	chrysopterum	Herbivore
Perroquet feu	Perciformes	Labroidei	Scaridae	Sparisoma	viride	Herbivore

Tableau 1 : Noms vernaculaires et classification des espèces animales étudiées.

Parmis ces espèces, deux de chaque catégorie trophique (herbivore, carnivore, détritivore) ont été sélectionnées pour l'étude de la bioaccumulation (prélèvement de plusieurs classes de taille/d'âge). Leurs principales caractéristiques sont décrites ci-dessous (selon Carpenter, 2002), ainsi que celles des producteurs primaires étudiés.

Poissons carnivores

• Sarde jaune, *Lutjanus apodus* (Walbaum, 1792)

Habitat : eaux côtières ou au-dessus d'une série de types de fonds : récifs coralliens, herbiers, et les secteurs de mangrove. Les juvéniles vivent souvent dans des baies peu profondes, les îlets et les mangroves.

Alimentation : principalement poissons, crustacés, gastéropodes, céphalopodes et vers.



Source : Florent Charpin ©

• Carangue dorée, *Chloroscombrus chrysurus* (Linnaeus, 1766)

Habitat : fonds meubles du plateau continental, pouvant former des bancs près de la surface.

Alimentation : poissons, céphalopodes, zooplancton et détritus.

Source : http://www.epa.gov/

Crustacés détritivores

• Langouste blanche, *Panulirus argus* (Latreille, 1804)

Habitat : Espèce grégaire effectuant des migrations tout au long de son cycle de vie. Les jeunes individus se retrouvent principalement en zone côtière à proximité des herbiers de phanérogames, et les adultes s'éloignent vers le large en grandissant afin d'effectuer la reproduction. Ce sont les femelles qui descendent le plus en profondeur où elles pondent (90 mètres et plus). La langouste blanche est souvent rencontrée dans des substrats pouvant lui fournir un abri, tels que les rochers, les récifs coralliens et les herbiers.

Alimentation : annélides polychètes, mollusques, crustacés, échinodermes, matière organique en décomposition, végétaux....

• Crabe lénée, *Callinectes danae* (Smith, 1869)

organique en décomposition.

Habitat : fonds sablonneux et vaseux. *Alimentation :* invertébrés benthiques et matière



Source : Florent Charpin ©



Source : Cláudio Dias Timm ©

Poissons herbivores

• Perroquet queue rouge, *Sparisoma chrysopterum* (Bloch et Schneider, 1801)

Habitat : espèce inféodée aux récifs coralliens, également présente sur les herbiers de phanérogames.

Alimentation : herbivore strict. Il se nourrit des plantes épiphytes présentes sur les feuilles de phanérogames, mais aussi de micro-algues poussant sur les coraux morts (Bouchon et Lemoine, 2007).



Source : Florent Charpin ©

• Chirurgien docteur, *Acanthurus chirurgus* (Bloch, 1787)

Habitat : récifs coralliens et secteurs rocheux côtiers.

Alimentation : algues benthiques, film d'algues de surface, ainsi que les épiphytes des phanérogames des herbiers. Le tube digestif contient entre 25% et 75% de matériel inorganique (sable, gravier jusqu'à 5 millimètres).



Source : Brian Gratwicke ©

Producteurs primaires

• L'herbe à tortue, *Thalassia testudinum* (König, 1805)

Ces herbiers sont des producteurs primaires majeurs dans les zones où ils prédominent. De nombreuses fonctions biologiques leur sont attribuées. Les phanérogames marines jouent notamment un grand rôle dans la dynamique des stocks d'animaux en milieu côtier (Boudouresque & Meinesz, 1982).

Habitat : Cette phanérogame se développe préférentiellement entre la surface et environ 20 mètres de profondeur, formant ainsi de vastes prairies sous-marines, sur des substrats variant du sable grossier (trouvé généralement en sortie de baie) à la vase (en fond de baie) (Vaslet, 2009).

Particularités : Ces herbiers constituent un lieu de nourricerie, d'abri et de nourriture pour de très nombreuses espèces animales. Cette phanérogame porte souvent des épiphytes à la surface des thalles. Elle peut atteindre 1 mètre de haut et son thalle est de forme aplatie (Scullion Littler and Masterton Littler, 2000).



Source : Tim Carruthers ©

• L'herbe à lamantin, *Syringodium filiforme* (Kütz, 1860)

Habitat : Cette phanérogame s'observe de la surface jusqu'à 30 mètres de profondeur sur des fonds sableux ou vaseux (Vaslet, 2009).

Particularités : Son thalle est de forme cylindrique et cette plante marine peut atteindre 45 cm de hauteur (Scullion Littler et Masterton Littler, 2000).



Source : Juliette Fremery

• Les épiphytes de *Thalassia testudinum*

Par définition, les épiphytes sont des organismes généralement végétaux qui poussent en se servant d'autres plantes comme support. Il est difficile d'en faire une description aussi complète que les espèces précédentes, car il existe un grand nombre d'espèces de micro-algues poussant sur les thalles de *Thalassia testudinum*. Ce travail d'identification aurait pu faire partie d'un sujet à part entière. Cependant au vu de notre thématique et du fait que les poissons que nous étudions ne font pas de différenciation ni de tri lors de leur nutrition sur les thalles, il a été choisi de considérer les épiphytes comme un compartiment trophique à part entière, formé d'un ensemble de micro-algues.

La chlordécone

La chlordécone est un insecticide organochloré, utilisé de 1972 à 1993 dans les bananeraies des Antilles françaises afin de combattre le charançon *Cosmopolites sordidus*, un insecte s'attaquant aux racines des bananiers. Par ses propriétés, elle est considérée comme un polluant organique persistant (POP).

Les Polluants Organiques Persistants

Les Polluants Organiques Persistants (POP) sont des molécules caractérisées par leur persistance dans l'environnement, leur tendance à la bioaccumulation, leur capacité à être transportées sur de longues distances et leur toxicité. Plusieurs familles de molécules organiques sont susceptibles de répondre à ces critères. La préoccupation des effets potentiellement néfastes de ces contaminants a conduit à l'adoption de deux textes internationaux : le protocole d'Aarhus signé en juin 1998, et la convention de Stockholm signée en mai 2001. Ils ont établi une liste des POP qui se répartissent en trois catégories :

- Substances produites non intentionnellement par des activités humaines (Dioxines, Furanes, ...);

- Produits chimiques (Polychlorobiphényles, Hexachlorocyclohexane, hexachlorobenzéne, Polybromodiphénylethers...);
- Pesticides (hexachlorocyclohexane dont le lindane, Mirex, Dieldrine, Chlordécone, Dichlorodiphényltrichloroéthane...).

Nature et propriétés chimiques de la chlordécone

Appellation CAS (Chemical Abstract Service) : 1,1a,3,3a,4,5,5,5a,5b,6-décachloro-octahydro-1,3,4-méthéno-2H-cyclobuta[cd]pentalen-2-one

Synonymes : décachloro-pentacyclo[5,2,1,O^{2,6},O^{3,9},O^{5,8}]decan-4-one, décachloro-octahydro-1,3,4-méthéno-2H,5H cyclobuta[cd]pentalen-2-one, Décachlorokétone.

Appellations commerciales : GC 1189, Kepone, Merex, ENT 16391, Curlone

La figure 3 présente la structure de la chlordécone, et le tableau 2 ses principales propriétés chimiques. La chlordécone est chimiquement très proche du mirex, autre pesticide inscrit sur la liste de la Convention de Stockholm. Ils se différencient au plan de la structure chimique par le fait que l'oxygène du groupe cétonique de la chlordécone est remplacé par deux atomes de chlore dans le mirex.

Propriété	Unité	Valeur	Source
Formule brute		$C_{10}Cl_{10}O$	
Poids moléculaire	g/mole	490,6	
Aspect à température et pression normales		Solide cristallin de couleur allant du fauve au	CIRC, 1979
Pression de vapeur	Ра	$3,0.10^{-5} (25 \text{ °C})$ < $4,0.10^{-5} (25 \text{ °C})$ $4,0.10^{-5} (25 \text{ °C})$	Kilzer <i>et al.</i> , 1979 CIRC, 1979 PISC, 1990
Solubilité dans l'eau	mg/l	0,35 - 1,0* 1 - 2 2,7 (25 °C) 3,0	PISC, 1990 PISC, 1990 Kilzer <i>et al.</i> , 1979 Kenaga, 1980
Point de fusion	°C	350 (décomposition)	CIRC, 1979
Point d'ébullition	°C	Aucune donnée disponible	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,
Log K _{oe}		4,50 5,41	Howard, 1991 Hansch <i>et al.</i> , 1995
Log K _{ae}		-6,69	Scheringer et al., 2006
Log K _{co}		3,38 - 3,415	Howard, 1991
Constante loi de Henry	Pa m ³ /mol	2,53.10 ⁻³ (20 °C)	Howard, 1991
Constante de réaction avec l'OH atmosphérique	cm ³ /molécule/s	$\approx 0 (25 \ ^{\circ}C)^{j}$	Meylan & Howard, 1993

Tableau 2 : Propriétés physiques et chimiques de la chlordécone (Anon., 2007).

Il est à noter que des divergences importantes existent entre les valeurs données par différentes sources pour certaines propriétés physiques telles que la pression de vapeur et la solubilité dans l'eau.



Figure 3 : Structure chimique de la chlordécone.

Toxicité

Le risque environnemental du à la chlordécone est lié aux propriétés de stabilité et de persistance de la substance dans les matières en suspension et les sédiments. Ces propriétés peuvent conduire à des processus de bioaccumulation dans les organismes et de bioamplification dans les réseaux trophiques.

Les données d'écotoxicité de cette molécule sur les espèces marines sont rares. La plupart des travaux ont été réalisés après la contamination de la rivière James en 1976 où des quantités importantes de chlordécone (Kepone) avait été déversées à partir d'un site industriel (Huggett & Bender 1980). Les données ont généralement été acquises à partir d'expériences en laboratoire.

Effets aigus

Comme de nombreux contaminants organochlorés, la chlordécone présente des effets létaux aigus à des concentrations élevées. Les données sur les espèces marines tropicales sont quasiment inexistantes. Parmi les effets aigus disponibles sur la faune aquatique marine et estuarienne, la concentration létale de la chlordécone dans l'eau pour 50 % des individus (CL50 ; 48 heures) sur la crevette *Penaeus aztecus* est de 85 μ g/l (US EPA 2000), chez la crevette *Palaemonetes pugio* la CL50 (96 heures) est estimée à 121 μ g/l (Schimmel & Wilson 1977) et elle est de 214 μ g/l chez le crabe bleu *Callinectes sapidus* (US EPA 2000).

Chez les vertébrés, la CL50 (96 heures) chez le clupéidé *Brevoortia tyrannus* est de 17,4 μ g/l (Roberts & Fisher 1985). MacPhee et Ruelle (1969) donnent une CL50 (48 heures) égale à 10 μ g/l chez le juvénile du saumon argenté *Oncorhynchus kisutch*. Chez la civelle (stade VIA) d'anguille *Anguilla rostrata* la CL50 (96 heures) est de 35 μ g/l (Roberts & Bendl 1982) ; selon Mallat & Barron (1988) la lamproie *Petromyzon marinus* se révèle plus résistante à la chlordécone avec une CL50 qui passe de 414 μ g/l pour une exposition de 12 jours. Les concentrations mesurées dans ces conditions de test de toxicité *in vitro* sont très supérieures à celles rencontrées dans le milieu naturel.

Effets chroniques

Les effets d'une exposition plus longue sont mieux renseignés dans les différents compartiments des écosystèmes. Ainsi, il a été mis en évidence que de faibles concentrations de chlordécone peuvent induire une inhibition de croissance et d'assimilation de l'oxygène par les microorganismes dans des sédiments contaminés (Bourquin *et al.* 1978). Walsh *et al.* (1977) montrent un retard de croissance pour le phytoplancton marin (*Chlorococum, Dunaliella tertiolectan, Nitzchia sp.* et *Thalassiosira pseudonana*) sur une gamme de concentrations de 0,35 à 0,60 µg/l qui peuvent être rapprochées de concentrations mesurées dans le milieu naturel le long des côtes de la France continentale pour certains pesticides.

Pour *Callinectes sapidus*, des expériences en laboratoire ont montré que la présence de chlordécone dans le milieu influait sur la survie larvaire de l'espèce (Bookhout & Costlow 1980). En outre, des effets de la contamination par la chlordécone sur la survie et la mue de cette espèce ont été identifiés expérimentalement (Schimmel *et al.* 1979). Selon Fisher *et al.* (1983) les juvéniles du crabe *Callinectes sapidus* montrent une diminution de l'épaisseur et de la largeur de leur carapace, dans une relation dose-réponse, à une exposition de 65 jours par de la nourriture contaminée par la chlordécone aux concentrations de 0,02 à 2,5 μ g/l. L'huître américaine *Crassostrea virginica* montre une inhibition de la croissance de la coquille à des concentrations plus fortes, estimées à 57 μ g/l par Butler (1963).

Chez les poissons, les effets les mieux renseignés sont ceux liés aux activités œstrogéniques de la chlordécone. Gosh et Thomas (1995) montrent que la chlordécone bloque la maturation des oocytes chez l'espèce estuarienne *Micropogonias undulatus* et que ses effets sont semblables à ceux du DDT, autre insecticide organochloré. Les mécanismes de perturbations endocriniennes sont bien décrits ; ils sont induits par une fixation de la chlordécone sur les récepteurs à œstrogène (ER). Chez la truite de mer *Cynoscion nebulosus*, Thomas et Smith (1993) indiquent que l'affinité de la chlordécone pour ce récepteur est 10 000 fois plus forte que celle de l'œstradiol. Les conséquences majeures de ces perturbations sont des phénomènes de féminisation des mâles, avec induction de la vitellogénine (la Vtg est une protéine de réserve de l'œuf qui ne devrait être en concentrations significatives que chez les femelles) et immaturation des oocytes chez les femelles. Un effet faiblement œstrogénique de la chlordécone a également été mis en évidence sur de jeunes truites *Oncorhynchus mykiss* (Donohoe & Curtis 1996). Une autre expérience a montré que la chlordécone n'affectait pas la fertilité et la ponte de *Morone saxatilis* (bar d'Amérique). En revanche, sa survie larvaire pouvait être significativement réduite par une exposition continue à un cocktail de contaminants incluant la chlordécone (Hall *et al.* 1984).

Il faut rappeler que la chlordécone est considérée comme carcinogène chez le rat et la souris (IARC 1979).

Les données épidémiologiques concernent des expositions professionnelles d'employés d'une usine de production de chlordécone. Les effets observés sont des effets neurologiques (tremblements, irritabilité, troubles visuels, céphalées), des signes d'hépatotoxicité, des atteintes à la spermatogénèse sans conséquence irréversible sur la fertilité, ainsi que divers troubles comme des éruptions cutanées (chloracnée), des cas de faiblesse musculaire, des troubles de coordination et des douleurs thoraciques (Afssa 2003).

Risque sanitaire et règlementation

Le comité d'experts « Résidus et contaminants chimiques et physiques » de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments (Afssa, devenue Anses en 2010) a produit plusieurs rapports (Leblanc *et al.* 2005; Héraud *et al.* 2007) et rendu plusieurs avis relatifs aux risques liés à la consommation de denrées alimentaires contaminées par la chlordécone (Afssa 2003, 2005, 2007b, a). Dans ces travaux, jusqu'à 2005 la préoccupation était centrée sur les forts contributeurs de l'exposition, issus des productions terrestres. C'est à partir des documents diffusés en 2007 que la question des denrées d'origine marine a été posée.

La chlordécone est classée comme potentiellement cancérogène pour l'homme (cancérogène de la catégorie 2B selon le Centre international de la recherche sur le cancer). Les effets cancérogènes, limités au foie, ont été observés chez les rongeurs pour des doses de 10 mg/kg de poids corporel et par jour. Dans ses conclusions, l'Afssa considère que le risque de cancer est limité, que l'effet le plus sensible concerne la fonction rénale et que, compte tenu d'effets observés sur le développement et des effets neurologiques il y a lieu de considérer deux valeurs de référence correspondant à des expositions chroniques ou aiguës (Afssa 2003) :

- une limite tolérable d'exposition chronique établie à 0,5 µg par kg de poids corporel par jour,
- une limite d'exposition aiguë fixée à 10 μg/kg p.c./jour à ne pas dépasser,

Concernant la teneur maximale en chlordécone à ne pas dépasser dans les denrées alimentaires d'origine végétale et animale, pour les poissons et les produits de la mer et d'eau douce cette limite est fixée par arrêté à $20 \mu g/kg$ poids frais (Anon. 2008).

La Bioaccumulation

La bioaccumulation désigne la capacité des organismes à concentrer et stocker les substances chimiques à partir de l'eau dans le cas des organismes aquatiques et/ou à partir de la nourriture. Elle dépend en premier lieu de la nature chimique des composés, et tout particulièrement de leur hydrophobicité et de leur persistance. La chlordécone constitue pour cela un bon exemple de substance bioaccumulable par les organismes marins. La bioaccumulation se traduit par une augmentation de la concentration dans les tissus lorsqu'un individu vieillit. Les apports se font par absorption des contaminants à partir de l'eau (bioconcentration) et de la nourriture (bioamplification). Les processus tendant à réduire la bioaccumulation sont d'une part, l'excrétion et la métabolisation, et d'autre part, la croissance qui agit comme un facteur de dilution des contaminants dans la masse corporelle de l'animal. Dans le cas des femelles adultes, la reproduction est également un facteur de décontamination.

La bioconcentration

Pour certaines molécules, l'eau peut constituer une voie de contamination des organismes aquatiques. Les échanges de contaminants se font au niveau des téguments et, pour les poissons, au niveau des branchies par lesquelles transitent d'importants volumes d'eau nécessaires à la respiration. Par définition, le facteur de bioconcentration chez les poissons est le rapport des constantes de vitesse d'absorption et d'élimination des contaminants par les branchies. Plusieurs auteurs ont décrit des corrélations entre le facteur de bioconcentration et le coefficient de partage octanol-eau (Davies et al., 1984 ; Connell, 1992), et entre la vitesse d'élimination et le coefficient de partage octanol-eau (Kooijman et al., 2004).

La bioamplification

L'ingestion d'une nourriture contaminée constitue une deuxième voie de contamination des organismes et peut avoir un rôle prépondérant pour les animaux de rang trophique élevé (Marchand *et al.*, 1990). Le facteur de bioamplification est défini comme le rapport de concentration entre la chair de poisson et celle de la nourriture. Selon Bruggeman (1982), la concentration dans la chair de poisson dépend du niveau de contamination de la nourriture, de la vitesse d'alimentation, de l'efficacité d'assimilation du composé chimique, et est inversement proportionnelle à la vitesse d'élimination.

Les isotopes stables

Utilisation des isotopes stables dans l'étude des réseaux trophiques

La connaissance des positions trophiques des différents organismes est un élément clé pour comprendre les flux de contaminants persistants le long de ces réseaux. Le ratio des isotopes stables ¹⁵N / ¹⁴N de l'azote) peut être utilisé pour estimer la position trophique des différentes espèces d'un réseau. En effet, ce rapport augmente en moyenne de 3,2 à 3,4% entre un prédateur et sa proie (Owens, 1987). Pour cela, les valeurs de 815N des différents composants d'un réseau sont souvent utilisées pour estimer les effets de la position trophique sur les concentrations en POP (Minagawa et Wada, 1984 ; Cabana et Rasmussen, 1996 ; Ruus et al., 2002). La signature en isotopes stables du carbone est, quant à elle, un bon traceur de l'origine de la matière organique ingérée par les organismes marins puisque chaque source de matière organique, terrestre ou marine, a une gamme propre de valeurs de $\delta 13C$ et que la composition isotopique est fortement conservée le long des chaînes trophiques. Elles sont pour cela souvent utilisées pour identifier les contributions relatives des différentes sources de matière organique d'un réseau trophique (Pinnegar et Polunin, 2000). L'étude des signatures isotopiques de l'azote et du carbone apporte donc des informations différentes mais complémentaires pour caractériser un réseau trophique. Le principe de base est que la composition isotopique des tissus d'un consommateur reflète celle de sa nourriture de façon prédictible (DeNiro et Epstein, 1978, 1981; Minagawa et Wada, 1984). Contrairement à l'analyse des contenus stomacaux qui procure une information sur la nature des proies ingérées, la méthode isotopique fournit une mesure intégrée dans le temps de la nourriture exploitée par un organisme car la composition en isotopes stables de ses tissus résulte des processus d'assimilation et de métabolisation des nutriments issus de l'alimentation (Hesslein et al., 1993, MacAvoy et al., 2001).

Les variations d'abondance isotopiques naturelles sont très faibles et dépassent rarement quelques millièmes. L'expression des compositions isotopiques repose sur un système de notation conventionnelle, la notation Delta (δ), que nous avons utilisée lors de cette étude. Elle exprime une mesure relative de la composition isotopique d'un échantillon par rapport à une référence adoptée internationalement selon la formule suivante (McKinney *et al.*, 1950) :

$$\delta X (\%) = \left(\frac{R \ \acute{e} chantillon}{R \ \acute{e} f \acute{e} rence} - 1\right) \times 1000$$

- Où : X correspond à l'isotope lourd, c'est-à-dire ¹³C ou ¹⁵N pour le carbone et l'azote.
 - R représente le ratio isotope lourd / isotope léger, ${}^{13}C$ / ${}^{12}C$ ou ${}^{15}N$ / ${}^{14}N$.

La référence internationale utilisée pour le carbone est un fossile calcaire (PDB - Pee Dee Belemnite), un rostre de bélemnite provenant de la formation rocheuse Pee Dee aux Etats-Unis (Craig, 1957). Pour l'azote, il s'agit de l'azote atmosphérique (Mariotti, 1983). Ces références ont été retenues pour la stabilité de leur composition isotopique.

Principe de fractionnement isotopique

Le fractionnement isotopique découle du principe suivant. Les isotopes ont des masses légèrement distinctes qui leur confèrent des propriétés physiques différentes (les propriétés chimiques dépendent de la nature des liaisions chimiques, elles ne sont pas liées à la structure du noyau des éléments) ; il en est de même pour les molécules qu'ils constituent. Ces différences de propriétés résultent principalement de la vitesse de diffusion et de l'énergie de dissociation des molécules. Les isotopes légers ont une vitesse de diffusion et de réactivité supérieure à celle des isotopes lourds, les molécules légères sont donc plus rapidement mobilisées (Owens, 1987). De plus, l'énergie de dissociation est plus élevée dans les molécules lourdes, c'est-à-dire que l'énergie nécessaire pour casser les liaisons de cette molécule est plus importante. Les molécules contenant l'isotope léger sont donc moins stables et ont tendance à réagir plus vite que celles riches en isotopes lourds (Ghashghaie *et al.*, 2001). Par conséquent, au cours de processus chimiques, physiques ou biochimiques, il se produit une répartition différentielle des isotopes entre composés. Autrement dit, il y a modification de la composition isotopique entre les produits et les réactifs (Peterson et Fry, 1987), c'est le processus de fractionnement isotopique. C'est ce processus qui est à la base de l'utilisation des isotopes stables comme traceurs des flux de matière dans les écosystèmes (Owens, 1987).

Les isotopes mesurés

Dans cette étude, les isotopes stables mesurés sont ceux de l'azote : ¹⁴N et ¹⁵N et ceux du carbone : ¹²C et ¹³C. Dans le milieu naturel les isotopes lourds comme ¹⁵N et ¹³C sont présents sous forme de traces, alors que ¹⁴N et ¹²C (isotopes légers) sont largement majoritaires. Les pourcentages d'abondance naturelle du carbone sont de 98,89% du carbone total pour le ¹²C, et de 1,11% pour le ¹³C. Dans le cas de l'azote, ces pourcentages sont de 99,63% et 0,37% pour le ¹⁴N et le ¹⁵N (Ferraton, 2007).

Echantillonnage

Stratégie d'échantillonnage

En début d'étude, des essais de pêche ont été réalisés en pratiquant un échantillonnage panoramique dans la baie du Robert, afin d'acquérir une vision des espèces les plus abondantes et susceptibles d'être sélectionnées pour répondre aux questions de l'étude. Les espèces sélectionnées sont décrites dans la partie 1. Sur ces espèces, différentes stratégies d'échantillonnage ont été mises en œuvre, afin de répondre spécifiquement à chacune des questions posées.

L'influence de l'éloignement des sources de contamination (exutoire des rivières) a été abordée par la détermination de trois secteurs d'échantillonnage, choisis en fonction d'un gradient du fond de la baie vers sa sortie (fig. 4). Dix espèces animales représentant différents types trophique (herbivore, carnivore, détritivore) y ont été prélevées (3 individus d'une même classe de taille par secteur). Il s'agit de *Acanthurus chirurgus, Sparisoma chrysopterum, Sparisoma viridae, Holocentrus. rufus, Haemulon. Bonariense, Lutjanus apodus, Lutjanus analis, Chroroscombrus chrysurus, Callinectes danae* et *Panulirus argus.* Pour cette dernière espèce, un secteur supplémentaire a été échantillonné. Ce secteur situé au delà de la baie du Robert au niveau de la barrière corallienne (caye Mitan) correspond à un de lieu de migration des langoustes blanches adultes, en vue de leur reproduction.



Figure 4 : Carte de la baie du Robert (d'après Legrand, 2009) indiquant les zones d'échantillonnage.

Pour l'étude de l'intégration de la chlordécone dans les réseaux trophiques, les prélèvements précédents ont été complétés par l'échantillonage de phanérogammes marines (*Thalassia testudinum*) et de sédiment de surface dans les trois secteurs.

Pour l'étude de la bioamplification trophique, l'ensemble des espèces ont été échantillonnées dans le secteur du milieu de baie (prélèvement de 3 individus d'une même classe de taille). Ce secteur a été choisi pour la présence de l'ensemble des espèces étudiées, la proximité de l'exutoire des rivières (charge en

chlordécone potentiellement importante), la présence d'herbiers de phanérogammes et son éloignement relatif des communautés coralliennes.

Enfin, pour l'étude de la bioaccumulation, 3 à 4 classes de taille de 6 espèces de différents types trophique (herbivore, carnivore, détritivore) ont été échantillonnées (3 individus par espèce et classe de taille) dans chacun des 3 secteurs lorsque cela était possible. Il s'agit de *Acanthurus chirurgus, Sparisoma chrysopterum, Lutjanus apodus, Chloroscombrus chrysurus, Callinectes danae* et *Panulirus argus*.

Moyens mis en œuvre

Suivant les espèces : producteurs primaires, herbivores, détritivores ou carnivores, différentes techniques de prélèvement ont été utilisées :

• technique de pêche au filet et à la nasse traditionnelle pour les poissons carnivores et les langoustes,

- technique de pêche à la nasse pour les poissons herbivores et crabes cyriques,
- technique de prélèvement en plongée pour les phanérogammes,
- technique de prélèvement à la benne de type Ekman ou en plongée pour le sédiment.

Les pêches au filet et à la nasse ont été réalisées par des marins-pêcheurs du Robert. Certains relevés de nasses ont été effectués à l'aide de la plate de l'Ifremer. Les prélèvements de phanérogammes et de sédiments vaseux ont été réalisés par des plongeurs professionnels ; les sédiments grossiers ont été prélevés à la benne Ekman.

Caractéristiques des engins de prélèvement

- Filet à poisson. Longueur : 2000 m, hauteur : 3 m, maille : 40 mm.
- Filet à langouste. Longueur : 400 m, hauteur : 1 m, maille : 45 mm.
- Nasses. Taille : 120 cm, maille 31 mm type "chinois".
- Benne à sédiment « Ekman » petit modèle.

Prélèvements, mesures biométriques et caractérisation des échantillons

Au total 14 pêches au filet à langouste, 15 pêches au filet à poisson et 38 immersions de nasses ont été effectuées au cours du projet. Les filets à poisson étaient placés sur la zone à échantillonner le soir avant la tombée de la nuit, entre 5 et 18 mètres de fond, et relevés tôt le matin afin de capturer les espèces carnivores chassant généralement à la tombée de la nuit et au levé du jour. Les filets à langoustes étaient mis en œuvre aux mêmes horaires, à une profondeur de 1 à 10 mètres suivant les zones. Les nasses étaient positionnées sur ou en bordure d'herbier, et relevées tous les 7 à 10 jours.

Identification des espèces, biométrie

Les poissons et les crustacés pêchés lors des sorties en mer ont été ramenés au laboratoire. Une identification systématique de tous les individus prélevés a été pratiquée, suivie par une mesure de leur taille (au mm près) et un relevé de leur poids (au gramme près). Les mesures de taille ont été réalisées en longueur totale (LT) pour les poissons ; longueur totale et longueur céphalothoracique (LC) pour les langoustes et longueur de carapace pour les crabes. Lorsque cela était possible, une détermination du sexe et du degré de maturité sexuelle a été effectuée. La figure 5 illustre les caractères morphologiques externes permettant la détermination du sexe chez la langouste blanche.



Pléopode

Griffe suplémentaire

Absence d'orifices génitaux

Figure 5 : Détermination du sexe chez la langouste blanche. a) détermination des mâles, b) détermination des femelles (clichés : J. Fremery).

Effet de la congélation

A la suite de l'identification et des mesures biométriques, les échantillons étaient stockés en chambre froide à -18°C dans l'attente de leur préparation. Afin de rechercher un potentiel effet de ce mode de stockage, l'influence de la congélation sur la taille et le poids de quelques espèces de poissons et crustacés été étudiée. La distribution des données ne suivant pas une loi normale (test t de Student p>0,05), le test non-paramétrique de Wilcoxon a été utilisé pour tester l'hypothèse d'une différence de taille et de poids avant et après congélation. L'ensemble des résultats de ces tests est présenté dans le tableau 3.

Tableau 3 : Résultats des tests statistiques de Wilcoxon. p<0,05 : différence significative à 95% ; p>0,05 différence non significative à 95%.

	Longueur totale	Masse totale
Poissons	p<0,05	p>0,05
Crustacés	p<0,05	p>0,05

Il est observé que la congélation n'a pas d'effet sur la longueur totale des animaux. A l'inverse, la masse totale diminue significativement après congélation. Cette diminution de la masse est en moyenne de 8,4% pour les poissons et de 16,9% pour les langoustes blanches.

Gestion des prélèvements et données de pêche

Un code a été attribué à chaque individu. Il est constitué du nom du projet (CRT), de l'engin de pêche (N pour nasse, FP pour filet à poisson et FL pour filet à langouste), du numéro de pêche de l'engin, du secteur échantillonné (de A à E), de l'abréviation de l'espèce en 2 ou 3 lettres, et d'un numéro d'individu de cette espèce. Par exemple, le code CRT-FP4-B-LA-5 correspond au cinquième échantillon de *Lutjanus apodus* prélevé à la quatrième pêche au filet à poisson dans le secteur du milieu de la baie du Robert.

Une base de données Excel a été créée pour la gestion de l'ensemble des informations relatives aux échantillons prélevés. Les données concernant le code individuel, la biométrie (taille, poids), le sexe, les pourcentages en eau et en matière extractible hexane-acétone, ainsi que la concentration en chlordécone, $\delta^{15}N$, $\delta^{13}C$, les pourcentages en carbone et en azote y sont rassemblées. La base de données contient aussi les coordonnées, dates et techniques de prélèvement.

Préparation des échantillons

La préparation des échantillons est une étape importante en vue de la quantification de micropolluants, car les échantillons ne doivent pas subir de contamination externe (paillasse et matériel propre et rincé à l'alcool, pas de contact des échantillons avec des matières plastiques...). Pour les espèces animales, les prélèvements ont été systématiquement effectués sur le même individu pour les analyses des isotopes et de la chlordécone.

Prélèvement de chair de poissons et crustacés

En vue des analyses isotopiques un prélèvement d'environ 1 cm³ a été effectué sur le muscle blanc dorsal des poissons, le muscle caudal des langoustes blanches et la partie antérieure de la pince des crabes cyriques. Ce prélèvement était ensuite conditionné dans du papier aluminium et congelé en chambre froide à -18°C. Le reste de l'individu était lui aussi conditionné dans du papier aluminium et congelé à -18°C en vue des analyses de chlordécone.

Préparation des échantillons de Thalassia testudinum

Comme certains poissons herbivores broutent essentiellement les épiphytes présentes sur les thalles des *Thalassia testudinum*, les épiphytes de cette espèce ont été séparées des thalles à l'aide d'un scalpel. En vue des analyses isotopiques, thalles et épiphytes de *T. testudinum* étaient conditionnés séparément dans du papier aluminium et stockés en chambre froide à -18°C. La quantité d'épiphytes récoltées n'étant pas suffisante pour l'analyse de chlordécone (100 g pour la matrice végétale), il a été décidé d'effectuer une double analyse des échantillons de *T. testudinum* : l'une sur des thalles avec épiphytes, l'autre sur des thalles sans épiphytes, afin de déterminer indirectement la contamination des épiphytes par comparaison des deux mesures. Les échantillons de *T. testudinum* avec et sans épiphytes ont été conditionnés séparément dans du papier aluminium et stockés en chambre froide à -18°C.

Préparation des échantillons pour analyses isotopiques

<u>Lyophilisation :</u> comprend les étapes de congélation à -18°C, sublimation, désorption. Matériel : lyophilisateur Christ Alpha 1.4.

Nos échantillons étant de faible volume, 24 heures de dessiccation primaire étaient suffisantes pour un séchage total (plus de variation de pression dans l'enceinte).

<u>Décarbonatation</u>: étape d'élimination du carbonate de calcium (CaCO3) pour les phanérogames et le sédiment. Le carbonate de calcium de ces matrices possède une signature en δ^{13} C plus élevée que le carbone constitutif de la matière organique (De Niro et Epstein, 1978). Il est donc nécessaire de l'éliminer afin d'obtenir une signature en carbone qui reflète celle de la matière organique seule et qui soit ainsi comparable à celle des espèces pour lesquelles la mesure est réalisée directement sur le muscle (Ferraton, 2007). Ainsi, les échantillons de sédiments, phanérogames et épiphytes ont été séparés en deux, une partie pour les analyses isotopiques en δ^{15} N et l'autre partie pour les analyses isotopiques δ^{13} C, subissant la

décarbonatation. La décarbonatation a été réalisée par bains successifs des échantillons dans de l'acide chlorhydrique à 1M (24 h par bain). Entre deux bains, les échantillons étaient rincés 2 fois à l'eau distillée. Les tubes Eppendorf contenant les échantillons étaient finalement placés ouverts dans une étuve à 70°C pendant 48 h, pour évaporer l'excédant d'eau.

<u>Broyage / tamisage :</u> un broyage homogène de l'échantillon était nécessaire en vue des pesées de petites quantités (0,4 à 0,5 mg). Il a été effectué à l'aide d'un mortier et d'un pilon. La poudre d'échantillon était alors passée au tamis de 500 μ m, afin de ne récupérer que les fines particules, permettant un bon déroulement des encapsulations.

<u>Encapsulation :</u> réalisation du conditionnement final des échantillons en vue des analyses isotopiques dans des capsules d'étain, elles-mêmes conditionnées en microplaque 96 puits. Pesées de 0,4 à 0,5 mg par capsule à l'aide d'une microbalance (Sartorius-ME5 / SE2).

Le reliquat des échantillons conditionnés en tube Eppendorf® a été gardé à l'étuve au laboratoire en cas de perte du colis ou d'analyses à refaire.

Méthodes chimiques

Détermination et quantification de la chlordécone

Pour étudier le comportement d'un contaminant chimique présent à l'état de trace dans l'environnement, il est nécessaire de déterminer avec précision sa concentration dans différentes matrices biologiques. Les analyses de chlordécone ont été réalisées selon un protocole développé par le laboratoire Idhesa Bretagne Océane de Plouzané (Hocdé et Durand, 2010). Ce protocole est présenté ci-dessous.

Principe de la méthode 10.MOA.33

Les étapes successives de l'analyse sont : extraction de la chlordécone par de l'acétone-pentane, purification fractionnée sur Florisil, concentration par évaporation du solvant, injection en chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse permettant l'analyse par MS-MS.

Matériel : - Chaine HPLC Alliance, Waters

- Détecteur de masse MSMS QUATRO MICRO TM API, Waters.

<u>Processus d'analyse :</u> utilisation de 16 étalons pour préparer le mélange d'étalons internes. Celui-ci sert à l'ensemble des analyses de différents micropolluants, et permet aussi d'avoir différents pics de vérification. Un étalon interne de contrôle est utilisé spécifiquement. La molécule a été choisie pour ses propriétés physico-chimiques proches de celles de la chlordécone ; elle réagit comme la chlordécone pour les étapes d'extraction et de purification. Une gamme étalon est préparée dans le solvant et une gamme étalon est préparée dans la matrice analysée (matières vivantes, sédiment ou algues).

<u>Extraction :</u> prise d'essai 2 g sec (10 g brut de poisson frais) dans un flacon de 250 ml en verre. Mélange de solvants acétone-pentane. Ajustement du pH à pH=1-2. Pour les poissons frais : passage des échantillons à l'Ultra-Turax pendant 2 minutes.

<u>Purification :</u> sur colonne de Florisil conditionnée au solvant. Fractionnement spécifique et récupération de la fraction contenant la chlordécone et l'étalon interne.

Analyse : Injection de 10 µL en LC/MS-MS.

Chromatographie : gradient de mélange de solvants.

- Le dosage est effectué à partir des mesures de 4 transitions spécifiques :
- 2 transitions de quantification
- 2 transitions de confirmation

Vérification des linéarités par contrôle à chaque série d'analyses. Le calcul est fait par étalonnage interne. La calibration est réalisée par rapport à une gamme d'étalonnage dans la matrice.

Validation de la méthode

<u>Domaine de linéarité :</u> pour les matières vivantes et sédiments, le domaine de linéarité par détection MS-MS est de 0,45 à 10,0 μ g/kg sur produit brut. Pour les algues, il est de 2 à 20,0 μ g/kg sur produit brut.

<u>Limite de détection</u> : pour les matières vivantes et les sédiments, la limite de détection déterminée par la droite de régression est de 0,15 μ g/kg sur produit brut. Pour les algues, elle est de 0,5 μ g/kg sur produit brut.

<u>Limite de quantification</u>: pour les matières vivantes et les sédiments, la limite de quantification déterminée sur la matrice chair de poisson par la droite de régression est de 0,45 μ g/kg sur produit brut. Pour les algues, elle est de 2 μ g/kg sur produit brut.

Spécificité : elle a été déterminée en réalisant des ajouts de chlordécone sur la matrice chair de poisson.

<u>Justesse</u>: l'absence de matériau de référence certifié en chlordécone ne permet pas de vérifier la justesse de la méthode. Celle-ci est déduite des résultats de rendement réalisés au cours des essais de spécificité.

<u>Fidélité :</u> elle a été évaluée sur les mêmes échantillons que pour la spécificité, ce qui revient à déterminer la fidélité intermédiaire ou reproductibilité interne au laboratoire (espacement des analyses dans le temps et réalisation par plusieurs opérateurs). La fidélité a été déterminée sur les résultats de l'ensemble des matrices étudiées. Dans le domaine de linéarité, le coefficient de variation globale est de 15% pour un écart type de répétabilité de 2 ng/g. Le test de stabilité de la fidélité est satisfaisant au seuil de 1% (test de Cochran).

<u>Essai Inter-Laboratoires :</u> à ce jour, selon nos informations aucun essai inter-laboratoire (EIL) n'a été organisé pour la chlordécone sur la chair de poisson. En 2006, l'Idhesa a participé à un EIL pour le dosage de la chlordécone dans les produits végétaux.

Analyses isotopiques

La différence de masse atomique entre deux isotopes d'un même élément permet de les séparer par spectrométrie de masse et ainsi de les quantifier distinctivement. Les analyses ont été réalisées au Scottish Crop Research Institute (Dundee, Ecosse).

Principe de l'analyse

Les échantillons (lyophilisés et conditionnés en capsules d'étain) ont été analysés par un analyseur élémentaire et par un spectromètre de masse. L'analyseur élémentaire permet de déterminer les teneurs des différents éléments (C et N). Le spectromètre de masse sépare les molécules ionisées en phase gazeuse en fonction de leur masse atomique. Ainsi, le carbone et l'azote contenus dans les échantillons sont transformés en gaz purs (CO₂ et N₂). Par la suite, ces deux gaz sont séparés par chromatographie gazeuse et analysés par spectromètrie de masse.

Mode opératoire

Les analyses ont été réalisées sur un spectrophotomètre de masse « Delta V » couplé à un analyseur élémentaire « Flash 1112 » via un module « ConFlo IV » (tous de marque Thermo-Fisher, Brême, Allemagne). Les δ^{13} C et δ^{15} N sont exprimés sur la base des matériaux de référence fournis par l'Agence internationale de l'énergie atomique (AIEA, Vienne, Autriche).

Validation de la méthode analytique

La validation de la méthode d'analyse des isotopes stables a été réalisée directement par le laboratoire en charge des analyses (Werner and Brand, 2001). Néanmoins, afin de contrôler l'ensemble du protocole depuis la préparation des échantillons jusqu'aux analyses isotopiques, deux types de tests ont été réalisés : répétabilité et reproductibilité.

<u>Répétabilité :</u> testée sur trois types de matrice : chair de poisson, chair de crustacé et phanérogames marines. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.

Tableau	4 : Moyennes,	écart-types	et coefficients	de	variation	des	valeurs	en	$\delta^{13}C$	et	$\delta^{15}N$	pour	trois
espèces	: Lutjanus apod	us, Panuliru.	s argus et Thald	issi	a testudinı	ım.							

L. apodus	δ^{13} C	δ^{15} N
Movenne	12 71	15 30
Ecartype	0,43	0,04
CV	3,38	0,26
P. argus	δ^{13} C	δ^{15} N
Moyonno	14.00	0.47
Ecartype	0.03	0.06
CV	0,26	0,66
T. testudinum	δ^{13} C	δ^{15} N
	40.55	
ivioyenne	13,55	9,69
Ecartype	0,29	0,27
CV	2,14	2,87

Compte tenu des faibles coefficients de variation (CV) obtenus pour les différents types d'analyse (tous inférieurs à 5%), nous en déduisons une bonne répétabilité du protocole pour chacune des matrices.

<u>Reproductibilité :</u> les résultats obtenus pour le test de reproductibilité sont de moins de 5% entre les moyennes des trois envois successifs de *Panulirus argus* (même échantillon). La variabilité est donc faible et non significative.

L'étude du devenir de la chlordécone dans les réseaux trophiques nécessite implicitement de connaître leurs structures. Etant donné le peu d'informations disponibles dans les systèmes semi-fermés de Martinique, et en particulier dans la baie du Robert, l'étude de la structure des réseaux trophiques dans cette zone était un préalable essentiel à la compréhension du transfert de la chlordécone par voie trophique. C'est l'objet de cette partie, visant à définir le positionnement trophique relatif des espèces étudiées et à explorer la possibilité d'identifier l'origine de la matière organique constitutive de ces espèces. L'analyse des rapports isotopiques stables du carbone (δ^{13} C) et de l'azote (δ^{15} N) constitue un outil efficace pour l'étude des interactions trophiques, notamment en milieu aquatique. Elle est cependant soumise à différents facteurs de variation. Leur variabilité a été appréhendée par l'étude de l'influence de facteurs écologiques (habitat) et physiologiques (approchée par la taille des individus).

Résultats

Les signatures isotopiques moyennes du carbone et de l'azote obtenues pour les espèces et les sédiments collectées sont présentées dans le tableau 5, ainsi que leurs écart-types. Les rapports moyens entre les pourcentages en carbone organique et en azote y sont également fournis.

Matrica	Cotónorio trophismo		δ ¹³ C (‰)	δ ¹⁵ N	C . N	
Matrice	Categorie trophique	n	moy.	E.T.	moy.	E.T.	C : N
Thalassia testudinum	Producteur primaire	13	-9,45	0,69	4,15	0,98	35,50
Epiphytes de T. testudinum	Producteur primaire	13	-13,30	1,44	2,90	0,43	54,48
Syringodium filiforme	Producteur primaire	3	-7,00	0,88	2,32	1,42	53,79
Acanthurus chirurgus	Herbivore	30	-15,95	1,22	9,41	1,66	3,12
Sparisoma chrysopterum	Herbivore	28	-13,51	1,47	8,44	1,75	3,03
Sparisama viridae	Herbivore	9	-13,61	1,78	8,37	1,40	3,12
Archosargus rhomboidalis	Omnivore	3	-13,38	0,54	11,05	0,54	3,18
Panulirus argus	Omnivore	61	-12,67	1,40	9,05	1,98	3,12
Selar crumenophthalmus	Planctonophage	4	-15,50	0,23	10,13	0,71	3,09
Chloroscombrus chrysurus	Carnivore 1	20	-15,43	0,61	11,72	0,91	3,13
Holocentrus rufus	Carnivore 1	8	-13,72	0,59	11,59	1,05	3,42
Diapterus auratus	Carnivore 1	3	-13,87	0,68	11,67	1,01	3,22
Pseudupeneus maculatus	Carnivore 1	3	-11,92	0,24	10,23	0,21	3,12
Haemulon bonariense	Carnivore 1	9	-12,93	2,01	11,08	1,71	3,12
Haemulon flavolineatum	Carnivore 1	3	-11,61	0,48	10,32	0,79	3,86
Haemulon plumieri	Carnivore 1	3	-13,45	0,55	11,70	0,38	3,47
Ocyurus chrysurus (juvéniles)	Carnivore 1	3	-12,76	0,16	10,90	0,79	3,20
Lutjanus analis	Carnivore 2	6	-11,64	1,18	11,85	0,80	3,20
Lutjanus apodus	Carnivore 2	31	-13,22	1,28	13,17	1,73	3,17
Lutjanus synagris	Carnivore 2	3	-13,50	0,04	11,93	0,42	3,25
Bairdiella ronchus	Carnivore 2	3	-14,47	0,41	11,90	0,35	3,25
Larimus breviceps	Carnivore 2	3	-15,70	0,19	11,75	0,56	3,07
Plolydactylus virginicus	Carnivore 2	3	-14,03	0,63	11,45	0,33	3,19
Selene vomer	Carnivore 2	3	-15,80	0,25	11,78	0,51	3,06
Centropomus undecimalis	Carnivore 2	5	-13,42	0,48	13,36	0,33	3,19
Callinectes danae	Détritivore	19	-13,70	0,78	11,01	1,45	3,17
Sédiment fin		9	-18,64	8,33			
Sédiment arossier		13	-3.03	5.02			

Tableau 5 : Catégories trophiques, signatures isotopiques moyennes du carbone et de l'azote (δ^{13} C et δ^{15} N), rapports entre % en C et % en N (C : N), n : nombre d'échantillons analysés, E.T. : écart-type.

Afin de mettre en évidence des groupes d'espèces de caractéristiques communes, une classification hiérarchique a été réalisée à partir des valeurs moyennes de δ^{15} N et δ^{13} C (fig. 6). Elle permet premièrement de séparer les espèces végétales (*Syringodium filiforme, Thalassia testudinum* et épiphytes de *T. testudinum*) des espèces animales. Chez les animaux, trois groupes principaux peuvent être distingués. Le premier est formé des espèces *Selene vomer, Larimus breviceps, Chloroscombrus chrysurus, Selar crumenophthalmus* et *Acanthurus chirurgus*. Les espèces *Panulirus argus, Sparisoma viridae* et *Sparisoma chrysopterum* forment un second groupe. Le troisième groupe rassemble toutes les autres espèces.



Figure 6 : Classification ascendante hiérarchique des espèces (distance euclidienne, agrégation par moyenne pondérée des groupes associés), à partir des valeurs moyennes de δ^{15} N et δ^{13} C.

Positionnement trophique des espèces étudiées

Les signatures isotopiques de δ^{15} N permettent d'exprimer le positionnement trophique des espèces les unes en fonction des autres (fig. 7). Les producteurs primaires (végétaux, non représentés sur la figure), distincts des animaux dans la classification hiérarchique, possèdent les valeurs moyennes de δ^{15} N les plus faibles : entre 2,3‰ pour *S. filiforme* et 4,2‰ pour *Thalassia testudinum*. Suivent les espèces herbivores dont le δ^{15} N moyen est compris entre 8,4‰ (*S. viridae*) et 9,4‰ (*Acanthurus chirurgus*). Viennent ensuite les espèces omnivores et planctonophages (entre 9,1‰ pour *Panulirus argus* et 11,1‰ pour *Archosargus rhomboidalis*) et l'espèce détritivore *Callinectes danae* (δ^{15} N = 11,01‰). Il est à noter que le δ^{15} N de *P. argus* (9,1‰) est semblable à celui des herbivores (entre 8,4‰ et 9,4‰). Les espèces carnivores sont positionnées en haut de la hiérarchie trophique. Les carnivores de premier ordre possèdent des valeurs de δ^{15} N comprises entre 10.9‰ (*Ocyurus chrysurus*) et 11,7‰ (*Chloroscombrus chrysurus*). Les carnivores de second ordre possèdent les valeurs en δ^{15} N les plus élevées, de 11,5‰ pour *Polydactylus. virginicus* à 13,4‰ pour *C. undecimalis*. Les espèces du groupe 2 de la classification hiérarchique possèdent les valeurs en δ^{15} N les plus faibles, inférieures à 10‰.



Figure 7 : Valeurs moyennes de δ^{13} C (‰) et de δ^{15} N (‰) de l'ensemble des espèces animales étudiées. Les espèces ont été classées par type trophique selon Vaslet *et al.*, 2009. Losange rouge : les espèces herbivores ; rond orange : les espèces omnivores ; grand carré rose : espèce planctonophage ; triangle bleu clair : les espèces carnivores de premier ordre ; carré bleu foncé : les espèces carnivores de second ordre ; grand triangle marron : espèce détritivore. Les groupes d'espèces issus de la classification hiérarchique sont représentés par des ellipses.

Les signatures isotopiques de δ^{13} C peuvent permettre de tracer la source de matière organique des différentes espèces. Pour cette étude, l'analyse des producteurs primaires a été limitée aux phanérogames marines et leurs épiphytes. Leurs valeurs en δ^{13} C s'étalent de -6,0‰ pour la plus forte valeur de *Syringodium filiforme* à -14,9‰ pour la plus faible valeur des épiphytes de *Thalassia testudinum*. L'ensemble des espèces animales analysées présentent des valeurs en δ^{13} C moyennes comprises entre - 11,6‰ (*Haemulon flavolineatum*) et -16,0‰ (*Acanthurus chirurgus*). Les espèces du groupe 1 de la classification hiérarchique possèdent les valeurs en δ^{13} C les plus faibles, inférieures à -15‰.

Enfin, les analyses isotopiques effectuées sur le sédiment n'ont pas permis d'établir des valeurs de δ^{15} N. Leur δ^{13} C a cependant pu être mesuré (tableau 5). Bien que les écarts-types soient importants, les valeurs en δ^{13} C des sédiments fins (-18,63‰) sont significativement plus faibles que celles des sédiments grossiers (-3,03‰).

Relation entre le secteur et les ratios isotopiques

Les valeurs en δ^{15} N étant très variables, l'influence du secteur sur ces valeurs a été étudiée. Ces variations sont présentées dans la figure 8, pour les espèces prélevées dans les trois secteurs de la baie du Robert.



Figure 8 : Influence du secteur étudié sur les valeurs en δ^{15} N par espèce.

Pour les différentes espèces, un gradient de diminution du δ^{15} N allant du fond de baie vers la sortie de la baie est observé. Les espèces du secteur du fond de baie possèdent un δ^{15} N supérieur à celles du milieu de la baie (Kruskal-Wallis, p<0,01). Les δ^{15} N de ces dernières sont également supérieurs à ceux mesurés en sortie de baie (Kruskal-Wallis, p<0,01).

L'étude de la variation du signal en δ^{13} C des différentes espèces n'a montré aucune différence significative entre les secteurs. Néanmoins, des différences significatives sont observées pour les valeurs en δ^{13} C du sédiment (fig. 9). Que ce soit pour les sédiments fins ou grossiers, un gradient d'augmentation des valeurs en δ^{13} C est observé, du fond vers la sortie de la baie. Les sédiments du secteur du fond de baie possèdent un δ^{13} C inférieur à ceux du milieu de la baie (Kruskal-Wallis, p<0,01). Les valeurs en δ^{13} C du milieu de la baie sont également supérieures à celles mesurées en sortie de baie (Kruskal-Wallis, p<0,01).



Figure 9 : Influence du secteur étudié sur les valeurs en δ^{13} C du sédiment.

Relation entre la taille des individus et leur niveau trophique

Pour approfondir la compréhension des variations observées de signatures isotopiques, l'influence de la taille des espèces sur le δ^{15} N a été étudiée sur chacun des secteurs de la baie du Robert. Les isotopes stables de l'azote ont été utilisés dans le but de mettre en évidence d'éventuels changements du comportement alimentaire des espèces, en relation avec leur cycle de vie. Les résultats obtenus (fig. 10) ne montrent pas de relation entre la taille des individus et les valeurs δ^{15} N, excepté pour quelques espèces, et dans certains secteurs seulement. Il s'agit des espèces *Acanthurus chirurgus* du fond de baie, *Panulirus argus* du fond de baie et *Lutjanus apodus* du milieu de baie, dont les valeurs en δ^{15} N augmentent significativement avec la taille (Spearman, p<0,05). Dans tous les autres cas, il n'y a pas d'augmentation significative du δ^{15} N avec la taille.



Figure 10 : Relations entre la taille des individus de différentes espèces et leur $\delta^{15}N$, en fonction du secteur de prélèvement.

Discussion

Positionnement trophique des espèces étudiées

La hiérarchisation trophique des espèces étudiées s'est dessinée de manière « classique » : des producteurs primaires aux carnivores de second ordre en passant par les herbivores, les omnivores et les carnivores de premier ordre. Avec des valeurs moyennes en δ^{15} N supérieures à 13‰, deux espèces carnivores de second ordre se distinguent en haut du positionnement trophique : Lutianus Apodus et Centropomus undecimalis. Ces valeurs sont un peu supérieures à celles obtenues par Vaslet (2009) sur L. apodus des herbiers de phanérogames de Guadeloupe (11,7 ‰) et sur C. undecimalis des mangroves de Guadeloupe, comprises entre 10,3 et 11,2%. Dans ce même groupe trophique, le δ^{15} N moyen obtenu pour l'espèce Bairdiella ronchus (11,9‰) est également légèrement supérieur à celui mesuré par Vaslet (2009) pour la même espèce (10,6‰). Chez les carnivores de premier ordre, le δ^{15} N moyen de l'espèce Diapterus auratus (11,7%) apparaît également supérieur à ceux mesuré par Vaslet (2009) chez Eucinostomus gula (10,9‰) et Eugerres plumieri (10,4‰), deux espèces appartenant également à la famille des Gerreidae. Il est en revanche du même ordre de grandeur pour l'espèce Ocyurus chrysurus (10,9‰ dans cette étude contre 11,1‰ dans l'étude de Vaslet) et pour l'espèce omnivore Archosargus rhomboidalis (11,1‰ dans cette étude contre 10,7‰ dans l'étude de Vaslet). Pour l'espèce Callinectes *danae*, l'absence de données de δ^{15} N dans la littérature ne nous a pas permis de comparer nos valeurs. Cependant, cette espèce a été décrite comme un détritivore de matière organique en décomposition (Carpenter, 2002). Cette matière organique pouvant contenir de la chair d'animaux (niveau trophique 3,63, in Palomares & Pauly 2009), il apparaît cohérent de retrouver cette espèce au niveau des espèces carnivores.

Avec un δ^{15} N inférieur à 10‰, quatre espèces animales apparaissent plus bas dans la hiérarchie trophique : *Acanthurus chirurgus, Sparisoma chrysopterum, Sparisoma viridae* et *Panulirus argus*. Ce résultat semble cohérent pour les espèces *A. chirurgus S. chrysopterum* et *S. viridae*, décrites comme herbivores (Carpenter, 2002). Le δ^{15} N moyen obtenu pour *S. chrysopterum* (8,4‰) est un peu inférieur à celui mesuré par Vaslet (2009) chez la même espèce, prélevée dans les mangroves de la Guadeloupe (9,2‰). Pour *P. argus*, ce résultat apparaît plus surprenant. En effet, cette langouste est décrite comme un omnivore opportuniste par Carpenter (2002). Or, son signal en azote est proche de celui des herbivores. Le δ^{15} N moyen mesuré (9,1‰) est néanmoins supérieur à celui obtenu en Floride par Behringer et Butler (2006) pour la même espèce (7,4‰). Pour tenter de valider ce résultat, des observations de contenus stomacaux de quelques individus analysés ont été effectuées. Elles ont révélé une présence importante de débris végétaux, supportant l'hypothèse d'un régime alimentaire plutôt herbivore de *P. argus* dans la zone étudiée. Pour valider ces observations, une étude plus approfondie des contenus stomacaux de cette espèce serait à envisager.

Comme attendu, les producteurs primaires des herbiers de phanérogames sont apparus en bas de la hiérarchie trophique. Les valeurs en δ^{15} N mesurées sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Vaslet (2009) sur les herbiers de phanérogames de la Guadeloupe. Elles varient entre 2,3‰ (*Syringodium filiforme*) et 4,5‰ (*Thalassia testudinum*) dans cette étude, et entre 2,2‰ (épiphytes de phanérogames) et 3,0‰ (*S. filiforme*) dans l'étude de Vaslet.

Provenance des sources en carbone

Les valeurs de δ^{13} C obtenues pour les animaux marins sont comprises entre -10,1‰ pour la plus forte valeur de *Haemulon flavolineatum* et -19,1‰ pour la plus faible valeur d'*Acanthurus chirurgus*. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Vaslet (2009) pour des poissons prélevés sur les herbiers de phanérogames de la Guadeloupe. A titre d'exemple, cet auteur obtient des valeurs de -14,2‰ et -12,0‰ pour les espèces *Ocyurus chrysurus* et *Lutjanus apodus*, lorsque nous obtenons respectivement -12,8‰ et -13,2‰ pour les mêmes espèces. Pour les producteurs primaires étudiés, les signatures isotopiques moyennes du carbone obtenues varient de -6,0‰ pour la plus forte valeur de *Syringodium filiforme*, à -14.9‰ pour la plus faible valeur les épiphytes de *Thalassia testudinum*. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature. Behringer et Butler (2006) ont obtenu en Floride des δ^{13} C moyens de -12,3‰ pour des épiphytes de *T. testudinum* et de -6,5‰ pour *T. testudinum*, et -10,9‰ pour *S. filiforme* sur le secteur d'étude de la Guadeloupe.

Du fait de leur caractère relativement conservatif le long des réseaux trophiques, les valeurs en δ^{13} C peuvent potentiellement permettre de positionner les espèces par rapport à la provenance de source en carbone, autrement dit l'origine de la matière organique. La majorité des espèces animales étudiées présentent des valeurs en δ^{13} C trop faibles pour que les phanérogames marines soient l'unique base de ces réseaux. D'autres sources de carbone (terrestres et marines) ayant des signatures en carbone plus faibles que celles des phanérogames et leurs épiphytes sont donc à envisager. Néanmoins, les espèces herbivores Sparisoma chrysopterum et Sparisoma viridae présentent des δ^{13} C moyens de respectivement -13,5‰ et -13,6‰. Il est donc probable que les phanérogames marines, et plus particulièrement leurs épiphytes, constituent une partie de leur source de matière organique. Ceci coïnciderait avec la description du comportement alimentaire de ces poissons dans la littérature : une nutrition par de larges morsures de matières végétales, principalement des feuilles de phanérogames, et incluant leurs épiphytes (Carpenter, 2002). Pour en être certain, il aurait fallu pouvoir analyser l'ensemble des sources de carbone potentielles existant dans le baie du Robert afin de s'assurer que d'autres producteurs n'ont pas la même signature. L'idéal aurait été de mesurer les valeurs de δ^{13} C dans la matière organique particulaire (MOP) en provenance du milieu terrestre avec les apports des rivières, le phytoplancton marin entrant dans la baie, les débris de mangroves et les macrophytes. Il n'a malheureusement pas été possible de le faire au cours de cette étude. Il a cependant été montré que les phanérogames marines avaient un signal en carbone élevé, très distinct d'autres producteurs primaires (Ostrom et Fry, 1993). Leurs plages de valeurs sont présentées sur la figure 11. A ces producteurs, il faut ajouter les algues benthiques, bien qu'elles soient peu représentées dans la baie du Robert (Legrand, 2009), mais aussi le phytoplancton et le microphytobenthos qui peuvent être des sources importantes de carbone pour les invertébrés benthiques dont se nourrissent les poissons.



Figure 11 : Signatures en isotopes stables du carbone (δ^{13} C) des sources potentielles de matière organique dans les écosystèmes marins côtiers (valeurs d'après Ostrom et Fry, 1993).

En ce qui concerne la signature isotopique en carbone des poissons, le groupe 1 de la classification trophique se distingue par des valeurs en δ^{13} C assez négatives, inférieures à -15‰. Il comprend les espèces Acanthurus chirurgus, Larimus breviceps et les trois espèces de la famille des Carangidae (Selar crumenophthalmus, Chloroscombrus chrysurus et Selene vomer). A. chirurgus est décrit comme avant un régime alimentaire principalement composé d'algues benthiques, de biofilm et occasionnellement de phanérogames marines (Carpenter, 2002). Les algues benthiques n'étant que marginalement présentes dans la baie du Robert (Legrand, 2009), il est donc probable que les valeurs que nous observons chez A. chirurgus soient la conséquence d'un régime alimentaire plus basé sur le biofilm. L'espèce L. breviceps vit dans des fonds vaseux et se nourrit principalement de crevettes (Carpenter, 2002). Nous avons pu montrer que les sédiments vaseux prélevés à proximité des herbiers de phanérogames présentent une signature en carbone très faible, contrairement aux sédiments grossiers prélevés directement sur les herbiers. Cette caractéristique est probablement engendrée par des apports en matière organique d'origine terrestre dont le δ^{13} C est très faible (figure 11), influençant les signatures en carbone des invertébrés benthiques s'y développant, et les prédateurs se nourrissant de ces derniers, tel que L. breviceps. La mangrove, dont la production primaire possède également des signatures en carbone très faibles, puisque les palétuviers sont des plantes C3, ne serait par ailleurs que faiblement responsable des faibles δ^{13} C observés. D'une part, l'exportation de la matière organique issue de la litière de mangrove semble limitée

dans l'espace (Thimdee *et al.*, 2004) et n'affecterait donc que faiblement les sédiments et animaux prélevés hors des mangroves. D'autre part, il a été montré que les poissons vivant hors des mangroves ne viennent que très rarement s'y nourrir (Kopp *et al.*, 2007). Ainsi, les individus de *Larimus breviceps* ayant été prélevés hors des zones de mangroves, il y a peu de chances pour qu'ils s'y nourrissent. Les *Carangidae Selar crumenophthalmus, Chloroscombrus chrysurus* et *Selene vomer* sont des espèces carnivores fréquentant les eaux troubles et les estuaires (Carpenter, 2002). Il apparaît donc logique qu'elles possèdent des signatures en carbone relativement basses. Dans le cas de *S. crumenophthalmus*, espèce planctonophage, cette signature pourrait être la conséquence du δ^{13} C du phytoplancton estuarien (figure 11), influençant le zooplancton qui en est issu. Le cas de *C. chrysurus* et *S. vomer*, espèces se nourrissant principalement d'invertébrés benthiques, semble proche de celui de *L. breviceps*.

Influence du secteur sur les valeurs isotopiques

Un gradient décroissant des valeurs de δ^{15} N, allant du fond vers la sortie de baie a été observé pour l'ensemble des espèces. Etant donné que cette variation est également observable pour les producteurs primaires, il est supposé que la différence de signal en δ^{15} N provient des sources d'azote utilisées par ces derniers. Ceci pourrait s'expliquer par un apport d'azote terrestre d'origine anthropique caractérisé par un δ^{15} N élevé. Les zones urbanisées de la commune du Robert sont en effet principalement situées dans le fond de la baie (fig. 3), tout comme l'exutoire des trois rivières permanentes s'y déversant. Les producteurs primaires se développant dans le fond de la baie seraient alors susceptibles d'utiliser ce matériel et de transmettre une signature en azote élevée aux réseaux trophiques dont ils constituent la base. Ce phénomène a par ailleurs déjà été observé dans des estuaires de Chine (Lee, 2000) et de Thaïlande (Thimdee *et al.*, 2004). Les auteurs l'attribuent également à des apports azotés d'origine anthropique ayant pour conséquence un enrichissement de la matière organique particulaire en δ^{15} N.

Un gradient d'augmentation des valeurs en δ^{13} C des sédiments fins et grossiers, allant du fond vers la sortie de la baie, a également été observé. Il est aussi la conséquence des apports terrigènes de carbone par les rivières, dont les valeurs isotopiques sont particulièrement basses (fig. 11). Les très fortes valeurs de δ^{13} C observées sur le sédiment grossier, supérieures à celles des phanérogames, semblent néanmoins indiquer que la décarbonatation pratiquée sur ces échantillons est insuffisante (M. Harmelin-Vivien 2011). La conséquence est la présence d'un reliquat de carbone inorganique sous forme de carbonate de calcium dans les échantillons, engendrant une augmentation des signatures en carbone des sédiments, dont seule la signature de la matière organique constitutive est recherchée.

Influence de la taille des individus sur leur niveau trophique

Les isotopes stables de l'azote ont été utilisés dans le but d'identifier d'éventuels changements du comportement alimentaire des espèces, en relation avec leur cycle de vie. L'absence d'augmentation des signatures en azote avec la taille et donc l'âge des individus, chez la majorité des espèces étudiées suggère qu'il n'y a pas de changement significatif de leur habitude alimentaire dans les gammes de taille étudiées. Seules les Acanthurus chirurgus et Panulirus argus du fond de baie, et Lutjanus apodus du milieu de baie présentent des augmentations significatives de leur $\delta^{15}N$ avec la taille. Dans les deux premiers cas, les espèces ont été identifiées comme principalement herbivores. Néanmoins, P. argus est décrite comme omnivore (Carpenter, 2002), et il est probable qu'avec l'âge, la proportion d'invertébrés benthiques dans son régime alimentaire augmente, d'autant que la gamme de taille étudiée correspond à des individus juvéniles. Dans le cas d'A. chirurgus, ce résultat peut apparaître plus surprenant. Néanmoins, cette espèce principalement herbivore peut aussi se nourrir secondairement de petits animaux benthiques (Carpenter, 2002), ce qui peut, à l'instar de P. argus, influer sur son niveau trophique. L. *apodus* est un carnivore se nourrissant principalement de poissons, de crustacés, de gastéropodes et de céphalopodes (Carpenter, 2002 ; Sanchez, 2004). L'augmentation observée de son niveau trophique au cours de sa vie est la conséquence d'un régime alimentaire passant de carnivore de premier ordre durant la phase juvénile à carnivore de second ordre lors de la phase adulte (Sanchez, 2004).

Partie 4 : Devenir de la chlordécone dans les réseaux trophiques

La voie trophique constitue la principale voie d'exposition des animaux marins aux contaminants organiques persistants. La biologie des espèces, en particulier leur mode de vie et leur niveau trophique, a par ailleurs été pressentie comme étant un déterminant majeur des niveaux de contamination en chlordécone mesurés dans la faune halieutique (Bertrand *et al.*, 2009). L'objectif de cette partie, constituant le cœur de cette étude, est d'apporter des réponses aux questions initiales sur le devenir de la chlordécone dans les réseaux trophiques côtiers, en s'appuyant sur les résultats obtenus sur la structure de ces réseaux (partie 3).

Résultats

L'ensemble des résultats obtenus ont fait l'objet d'analyses statistiques multivariées. La lisibilité de leurs résultats étant faible, il a été choisi de ne pas les présenter dans ce rapport. Cette partie présente les niveaux de contamination mesurés dans les différentes matrices, puis se focalise sur les relations particulières existant entre niveaux de contaminations et paramètres biologiques et environnementaux.

Niveaux de contamination dans les différentes matrices

Des analyses de teneurs en chlordécone ont été effectuées sur des matrices animales, végétales et sur des échantillons de sédiment de surface. Ces teneurs n'ont pu être quantifiées que dans les matrices animales. Les 26 échantillons de phanérogames *Thalassia testudinum* (avec ou sans leurs épiphytes) présentent des concentrations inférieures à 2 μ g.kg⁻¹ PF, seuil de détection de la méthode analytique pour cette matrice. Les 22 échantillons de sédiment de surface (fin ou grossier) présentent des concentrations inférieures à 0,5 μ g.kg⁻¹ PF, seuil de détection de la méthode analytique pour cette matrice. Leurs teneurs en eau varient de 27 à 66%.

Sur les 260 animaux analysés, seulement dix présentent des concentrations en chlordécone inférieures au seuil de détection pour cette matrice ($0.5 \ \mu g.kg^{-1} PF$). Huit appartiennent à l'espèce *Panulirus argus*, un à l'espèce *Archosargus rhomboidalis* et un à l'espèce *Acanthurus chirurgus*. L'ensemble des analyses effectuées sont présentées en annexe 1. Les niveaux moyens de contamination en chlordécone des espèces collectées sont listés dans le tableau 6. Les pourcentages en matière extractible hexane/acétone et en eau y sont également présentés.

Les concentrations moyennes les plus élevées sont observées pour l'espèce de crustacé détritivore *Callinectes danae* et l'espèce de poisson carnivore de deuxième ordre *Centropomus undecimalis* : respectivement 178 et 159 μ g.kg⁻¹ PF. Ces concentrations moyennes présentent par ailleurs des écarttypes élevés : respectivement 167 et 120 μ g.kg⁻¹ PF.

Fsnèce	Catégorie trophique	n	[CDC] (µ	[CDC] (µg/kg PF)		Eau (%)		Mat. Ext. (% PS)	
Lapete	oategorie tropinque		moy.	E.T.	moy.	E.T.	moy.	E.T.	
Acanthurus chirurgus	Herbivore	30	12,57	15,42	73,31	4,50	1,42	1,58	
Sparisoma chrysopterum	Herbivore	28	14,04	18,11	73,89	2,18	0,42	0,52	
Sparisama viridae	Herbivore	9	27,67	19,36	68,30	5,08	0,30	0,26	
Archosargus rhomboidalis	Omnivore	3	24,40	35,38	67,80	1,49	3,89	0,92	
Panulirus argus	Omnivore	61	47,65	76,23	75,39	4,64	0,51	0,37	
Selar crumenophthalmus	Planctonophage	4	59,25	22,94	71,35	3,11	1,29	1,74	
Chloroscombrus chrysurus	Carnivore 1	20	109,10	85,07	69,75	2,59	1,43	1,17	
Holocentrus rufus	Carnivore 1	8	45,75	17,20	60,14	2,74	7,99	2,77	
Diapterus auratus	Carnivore 1	3	9,00	2,00	71,47	0,25	0,27	0,02	
Pseudupeneus maculatus	Carnivore 1	3	18,67	12,34	61,70	3,61	6,60	2,26	
Haemulon bonariense	Carnivore 1	9	22,56	5,27	69,83	2,18	0,76	0,40	
Haemulon flavolineatum	Carnivore 1	3	29,00	1,73	61,60	10,46	2,80	1,27	
Haemulon plumieri	Carnivore 1	3	24,00	8,19	60,23	1,59	13,03	4,23	
<i>Ocyurus chrysurus</i> (juvéniles)	Carnivore 1	2	34,50		68,35	1,48	0,48	0,47	
Lutjanus analis	Carnivore 2	6	57,83	9,68	73,53	5,97	0,22	0,07	
Lutjanus apodus	Carnivore 2	30	52,61	47,63	71,25	3,35	2,02	2,90	
Lutjanus synagris	Carnivore 2	3	30,67	12,10	71,47	1,68	2,65	1,10	
Bairdiella ronchus	Carnivore 2	3	18,33	7,57	71,50	1,61	1,39	1,78	
Larimus breviceps	Carnivore 2	3	129,33	75,57	72,03	1,29	0,33	0,11	
Plolydactylus virginicus	Carnivore 2	3	40,33	15,37	72,27	0,93	0,57	0,15	
Selene vomer	Carnivore 2	3	95,67	45,06	67,73	5,83	2,07	0,76	
Centropomus undecimalis	Carnivore 2	5	158,60	119,68	76,80	1,70	0,29	0,40	
Callinectes danae	Détritivore	18	178,35	166,82	76,30	6,42	0,72	1,04	

Tableau 6 : Catégories trophiques, teneurs en chlordécone, pourcentages en matière extractible hexane/acétone et pourcentages en eau des espèces étudiées. n : nombre d'échantillons analysés, E.T. : écart-type.

Relation entre niveau trophique et niveau de contamination

La position trophique des espèces a été appréhendée par l'étude du $\delta^{15}N$ présentée dans le chapitre 3. Pour l'ensemble des individus, il existe une corrélation positive significative entre les valeurs de $\delta^{15}N$ et les concentrations en chlordécone (fig. 12 ; Spearman, p<0.05), quelles que soient les concentrations en chlordécone affectées au producteurs primaires (entre 0 et 2 µg.kg⁻¹ PF). Le transfert trophique de la chlordécone a été quantifié en utilisant l'équation suivante de la relation entre $\delta^{15}N$ et la concentration en chlordécone :

Ln [chlordécone] = (a * δ^{15} N+b).

D'après Fisk *et al.* (2001), la pente de la régression caractérise la bioamplification de la chlordécone. Elle représente la variation de concentration par unité de variation de δ^{15} N le long du réseau trophique. Un facteur de bioamplification trophique (FB) a été calculé à partir cette pente au moyen de l'équation suivante :

 $FB = e^{a}$.

Une bioamplification le long du réseau trophique est avérée lorsque FB est supérieur à 1 (Fisk *et al.*, 2001). Afin d'intégrer le fait que les producteurs primaires présentent des concentrations comprises entre 0 et 2 μ g.kg⁻¹ PF, plusieurs FB ont été calculés. Ils varient de 1,42 à 1,93 pour des concentrations en chlordécone dans les producteurs primaires posées respectivement à 2 et 0,1 μ g.kg⁻¹ PF. Lorsque les producteurs primaires sont exclus du calcul, le FB est alors de 1,30.

Dans tous les cas, l'étude met en évidence une bioamplification de la chlordécone le long des réseaux trophiques. En incluant les producteurs primaires dont la teneur en chlordécone est toujours inférieure au seuil de quantification de la méthode d'analyse mise en œuvre, le facteur de bioamplification trophique de la chlordécone dans le système étudié est supérieur ou égal à 1,42.



Figure 12 : Influence des valeurs moyennes en δ^{15} N des espèces étudiées sur les concentrations en chlordécone. La valeur de 1 µg chlordécone.kg⁻¹ PF a été affectée aux 3 producteurs primaires. En trait continu, droite de régression de l'ensemble des espèces ; en trait pointillé, droite de régression sans les producteurs primaires.

Afin de mieux visualiser ce phénomène, les concentrations en chlordécone moyennes des espèces animales ont été représentées en comparaison avec leurs valeurs moyennes en δ^{15} N dans la figure 13. Les consommateurs primaires dont les valeurs moyennes de δ^{15} N sont les plus faibles sont aussi les moins contaminés (entre 12,6 µg.kg⁻¹ PF pour *Acanthurus chirurgus* et 27,7 µg.kg⁻¹ PF pour *Sparisoma viridae*). Les espèces omnivores, planctonophages et carnivores de premier ordre possèdent des concentrations en chlordécone un peu supérieures, variant de 9,0 µg.kg⁻¹ PF pour *Diapterus auratus* à 109,1 µg.kg⁻¹ PF pour *Chloroscombrus chrysurus*. Bien que très variables, les concentrations moyennes des carnivores de deuxième ordre sont globalement encore plus élevées : de 18,3 µg.kg⁻¹ PF pour *Baidiella ronchus* à 158,6 µg.kg⁻¹ PF pour *C. undecimalis*, l'espèce dont le niveau trophique est le plus élevé. Enfin, bien que possédant un niveau trophique moyen à hauteur de celui de carnivores de premier ordre, l'espèce détritivore *Callinectes danae* possède la concentration moyenne en chlordécone la plus élevée : 178,4 µg.kg⁻¹ PF.

Globalement, les espèces du groupe 2 dont le niveau trophique est bas, possèdent les plus faibles concentrations en chlordécone. A niveau trophique équivalent, les espèces du groupe 1 semblent être plus contaminées que celles du groupe 3. Les espèces du groupe 3 possèdent la plus grande variabilité de contamination. Bien que niveaux de contamination et valeurs en $\delta^{15}N$ soient corrélés, le niveau trophique des espèces n'explique donc pas toute la variabilité des concentrations mesurées.



Figure 13 : Relation entre les valeurs moyennes en δ^{15} N des espèces animales étudiées et leur concentration en chlordécone. Les espèces ont été classées par type trophique. Losange rouge : les espèces herbivores ; rond orange : les espèces omnivores ; grand carré rose : l'espèce planctonophage ; triangle bleu clair : les espèces carnivores de premier ordre ; carré bleu foncé : les espèces carnivores de second ordre ; grand triangle marron : l'espèce détritivore. Les groupes d'espèces issus de la classification hiérarchique (fig. 6) sont représentés par des ellipses grises.

Relation entre source de matière organique et niveaux de contamination

L'étude des sources de matière organique des différentes espèces a été appréhendée par l'utilisation du δ^{13} C présentée dans le chapitre 3. Pour l'ensemble des individus, il existe une corrélation significative entre les valeurs de δ^{13} C et les concentrations en chlordécone (Spearman, p<0.05), quelles que soient les concentrations en chlordécone affectées au producteurs primaires (entre 0 et 2 µg.kg⁻¹ PF). Il existe donc un lien entre source de matière organique et concentration en chlordécone. Afin de mieux visualiser ce phénomène, les concentrations en chlordécone moyennes des espèces animales ont été représentées en comparaison avec leurs valeurs moyennes en δ^{13} C dans la figure 14. Les espèces du groupe 1, dont les signatures en carbone sont basses (<-15‰), se distinguent des groupes 2 et 3 par des niveaux de contamination globalement élevés. Dans le groupe 3, les espèces *Callinectes danae* et *Centropomus undecimalis* se distinguent par un important niveau de contamination (moyennes respectivement à 178,4 et 158,6 µg.kg⁻¹ PF) alors que leurs signatures en carbone sont comprises dans la gamme des signatures en carbone des autres espèces du groupe 3.



Figure 14 : Influence des valeurs moyennes en δ^{13} C des espèces animales étudiées sur leurs concentrations en chlordécone. Les espèces ont été classées par type trophique. Losange rouge : les espèces herbivores ; carré orange : les espèces omnivores ; grand carré rose : l'espèce planctonophage ; triangle bleu clair : les espèces carnivores de premier ordre ; carré bleu foncé : les espèces carnivores de second ordre ; grand triangle marron : l'espèce détritivore. Les groupes d'espèces issus de la classification hiérarchique sont représentés par des ellipses grises.

Relation entre proximité des apports terrigènes et niveaux de contamination

L'influence de la proximité des apports terrigènes sur les niveaux de contamination a été appréhendée par l'étude des différences de concentrations entre les trois secteurs d'échantillonnage de la baie du Robert. Ces trois secteurs constituent un gradient d'éloignement de l'embouchure des trois rivières permanentes, principales sources d'apports terrigènes dans la baie du Robert. Ces variations sont présentées dans la figure 15. Pour l'ensemble des espèces, il n'existe pas de différence significative entre le secteur du fond de la baie et celui du milieu de la baie (Kruskal-Wallis, p>0,05). Les concentrations en chlordécone sont en revanche significativement plus élevées dans les secteurs du fond de la baie et du milieu de la baie le secteur de sortie de baie (Kruskal-Wallis, p<0.01).



Figure 15 : Influence du secteur étudié sur les concentrations en chlordécone des différentes espèces.

Relation entre l'âge des individus et les niveaux de contamination

Pour approfondir la compréhension des variations de contamination observées, l'influence de la taille des individus sur leur concentration en chlordécone a été étudiée sur chacun des secteurs de la baie du Robert. Le but de mettre en évidence une éventuelle bioaccumulation de la chlordécone au cours de leur vie. Les résultats obtenus (fig. 16) ne montrent pas d'influence de la taille des individus sur leurs niveau de contamination, excepté pour deux espèces : *Chloroscombrus chrysurus* et *Callinectes danae*, dont les concentrations en chlordécone augmentent significativement avec la taille (Spearman, p<0,05). Contrairement à *C. chrysurus*, le phénomène de bioaccumulation n'est pas observable dans le secteur de la sortie de baie pour *C. danae*. Notons que dans ce secteur, seules des femelles ont été capturées et analysées, alors que les captures et analyses des crabes du fond de la baie ne concernent que des individus mâles. Pour les femelles de *C. danae* de la sortie de la baie, les concentrations en chlordécone semblent diminuer avec la taille des individus. Du fait du faible nombre d'individus, cette diminution n'est cependant pas significative (Spearman, p>0,05).

Tous secteurs confondus, une diminution significative des concentrations en chlordécone avec la taille est observée chez la langouste blanche *Panulirus argus* (Spearman, p<0.05), pour laquelle un quatrième secteur a été échantillonné en dehors de la baie du Robert, au niveau de la barrière corallienne. Cette diminution est engendrée par des niveaux de contamination inférieurs au seuil de détection des plus grands individus (LT>23 cm) capturés dans ce quatrième secteur.



Figure 16 : Relation entre la taille des individus de différentes espèces sur leur concentration en chlordécone, en fonction du secteur de prélèvement.

Au vu des résultats obtenus pour le crustacé *Callinectes danae*, il est apparu intéressant de comparer l'évolution de la contamination des mâles et femelles des langoustes blanches *Panulirus argus* au cours de leur vie, pour lesquelles plus d'analyses ont été effectuées (61 au total). Toutes tailles confondues, il n'y a pas de différence significative entre la contamination des mâles et celle des femelles (Mann Whitney, p>0,05), pour lesquels aucune différence de capturabilité entre les secteurs n'a été observée, à l'inverse de l'espèce *C. danae*. L'effet de la maturité sexuelle, transition entre la phase juvénile et la phase adulte, a également été exploré. Evans *et al.* (1995) ont estimé à 9,9 cm de longueur céphalothoracique, soit 22,4 cm de longueur totale, la taille à laquelle 50% des individus de *P. argus* sont capables de se reproduire. Cette taille est reportée sur la figure 17, représentant l'évolution de la contamination des mâles et des femelles au cours de leur vie. Malgré le faible monbre d'échantillons analysés, les femelles adultes apparaissent significativement moins contaminées que les juvéniles (Mann Whitney, p<0,05), alors que ce n'est pas le cas des mâles (Mann Whitney, p>0,05).



Figure 17 : Relation entre la taille des langoustes blanches *Panulirus argus* mâles et femelles et leur concentration en chlordécone. La ligne pointillée rouge indique la taille (longueur totale) à laquelle 50% des individus sont sexuellement matures (d'après Evans *et al.* 1995).

Discussion

Niveaux de contamination dans les différentes matrices

Les teneurs en chlordécone des espèces végétales et du sédiment de surface se sont avérées inférieures aux seuils de détection de la méthode analytique (respectivement 2 et 0,5 µg.kg⁻¹). A notre connaissance, cette étude est la première à tenter de déterminer la contamination des phanérogames marine par la chlordécone. Les résultats obtenus pour le sédiment marin sont en cohérence avec les résultats obtenus par Bocquené et Franco (2005) sur des sédiments de surface prélevés dans la baie du Robert (<10 µg.kg⁻¹). Les concentrations obtenues lors de cette étude sont néanmoins inférieures à celles mesurées sur des sédiments prélevés à l'embouchure des trois cours d'eau se jetant dans la baie du Robert. Bertrand *et al.* (2009) rapportent en effet des concentrations de 143 µg.kg⁻¹ PS pour la ravine Mansarde, 5 µg.kg⁻¹ PS pour la ravine Gaschette et 23 µg.kg⁻¹ PS pour la rivière Cacao sur des sédiments prélevés en 2008. Rocle et al. (2009) présentent des résultats de prélèvements successifs à un mois d'intervalle (juillet et août 2007) de 4,6 et 3,9 µg.kg-1 PS pour la ravine Mansarde, 16,1 et 16,8 µg.kg-1 PS pour la ravine Gaschette, et 25,1 et 15,4 µg.kg-1 PS pour la rivière Cacao. Ainsi, bien que variables, les niveaux de contamination des sédiments estuariens apparaissent supérieurs à ceux mesurés dans le sédiment strictement marin. Cette observation pose cependant la question du devenir de la chlordécone apportée à la mer par les cours d'eau, via les matières en suspension. Y reste-elle associée ou une partie est-elle dissoute? Est-elle piègée dans les sédiments marins ou au contraire remise regulièrement ou pontuellement en suspension?

Des niveaux de contamination très variables ont été mesurés dans les différentes espèces animales étudiées. Les analyses individuelles révèlent des niveaux de contamination variant entre des concentrations inférieures au seuil de détection $(0,15 \ \mu g.kg^{-1} PF)$ à 637 $\mu g.kg^{-1} PF$ pour le crustacé détritivore *Callinectes danae*. Ces niveaux sont comparables à ceux obtenus dans les quelques études publiées sur la contamination des poissons et crustacés des Antilles. Bouchon et Lemoine (2003) obtiennent par exemple des concentrations allant du seuil de détection à 100 $\mu g.kg^{-1} PF$ pour des poissons et crustacés du littoral guadeloupéen ; Coat *et al.* (2006) obtiennent des valeurs variant de quelques $\mu g.kg^{-1} PF$ à près de 400 $\mu g.kg^{-1} PF$ dans la chair de poissons et crustacés du littoral martiniquais ; Abarnou et Bocquené, *in* Rocle *et al.* 2009) publient des concentrations allant du seuil de détection à 1060 $\mu g.kg^{-1} PF$ pour un individu de *Panulirus argus* en baie du Robert ; et Bertrand *et al.* (2009) rapportent des concentrations oscillant entre le seuil de détection et 1056 $\mu g.kg^{-1} PF$ pour des

crabes draguenelles *Callinectes sapidus* collectés sur le littoral martiniquais. A l'instar de ces études, les contaminations les plus importantes dans la présente étude sont observées chez des crustacés benthiques.

Bioamplification

Une bioamplification de la chlordécone le long des réseaux trophiques a été avérée, depuis les producteurs primaires jusqu'aux espèces de rang trophique élevé tels que les carnivores de deuxième ordre, en passant par les espèces omnivores, planctonophages et carnivores de premier ordre. Cette caractéristique de la chlordécone a déjà été décrite lors d'expérience en laboratoire sur une chaîne trophique simplifiée d'organismes estuariens (Bahner *et al.*, 1977), mais n'avait à notre connaissance jamais été reportée sur un réseau trophique marin. Elle avait été toutefois pressentie par plusieurs auteurs (Coat *et al.*, 2006 ; Bertrand *et al.*, 2009), constatant des niveaux de contamination plus faibles chez les espèces herbivores que chez les espèces carnivores et détritivores.

Ce résultat apparaît logique au vu des caractéristiques physico-chimiques de la chlordécone. En effet, la faible solubilité des contaminants organiques dans l'eau associée à une grande persistance dans l'environnement leur confèrent généralement une capacité de bioamplification le long des réseaux trophiques. C'est par exemple le cas des PCB, des PBDE, ou du DDT, autres pesticides organochlorés. Cette bioamplification a pu être quantifiée par le calcul d'un facteur de bioamplification trophique. Dans la présente étude, il a été estimé entre 1,4 et 1,9. En comparaison, les facteurs de bioamplification d'autres molécules organochlorées estimés par Fisk *et al.* en 2001 sur un réseau trophique d'Atlantique nord, allant du zooplancton au oiseaux marins, sont de 2,7 pour la somme des HCH, de 5,7 pour la somme des DDT et de 4,6 pour la somme des PCB. Au vu de ces résultats, la chlordécone aurait donc un pouvoir de bioamplification trophique relativement modéré dans les systèmes marins étudiés. Ceci pourrait être dû à son coefficient de partage octanol-eau (k_{ow}) moins élevé que les autres contaminants organiques précités. Parmi d'autres auteurs, Fisk *et al.* (2001) montrent en effet une relation positive entre la bioamplification trophique des contaminants et leur k_{ow} .

Bien que la bioamplification de la chlordécone dans les réseaux trophiques ait été avérée, leur niveau trophique n'explique néanmoins pas toutes les variations de contamination entre les espèces. A niveau trophique équivalent, certaines espèces sont en effet beaucoup plus contaminées que d'autres, ce qui est par exemple le cas des espèces du groupe 1 de la présente classification hiérarchique. D'autres déterminants de leur contamination ont donc été recherchés.

Influence de la source de matière organique sur les niveaux de contamination

Une corrélation significative entre les valeurs de δ^{13} C et les concentrations en chlordécone a été mise en évidence. Dans le chapitre 3, il a été montré qu'il existe un lien entre les signatures isotopiques du carbone et les sources de matière organique des différentes espèces. Des signatures en carbone très négatives ont notamment été identifiées comme la conséquence d'une intégration de carbone organique d'origine terrestre ou estuarien. Ainsi, il existe un lien entre l'augmentation de la contamination des espèces par la chlordécone et la proportion de matière organique d'origine terrestre qu'elles contiennent. Ceci explique que les espèces du groupe 1 de la classification hiérarchique, dont les signatures en carbone sont les plus basses (<-15‰), se distinguent des autres espèces par des niveaux de contamination globalement élevés, alors que leur position trophique ne se distinguait pas de celle des autres espèces.

Dans le chapitre 3, la faible signature en carbone, liée a l'intégration de matière organique d'origine terrestre, a été affectée au lieu de vie et au mode d'alimentation des espèces. Ces caractéristiques semblent donc directement influer sur leurs niveaux de contamination. Ainsi, les espèces évoluant sur des fonds vaseux (*Larimus breviceps*) ou fréquentant les eaux troubles et les estuaires (*Selar crumenophthalmus, Chloroscombrus chrysurus, Selene vomer*) intègrent de la matière organique d'origine terrestre. Cette matière étant le principal véhicule de la chlordécone des bassins versants vers le milieu marin, il apparaît cohérent que ces espèces soient plus contaminées que d'autres, dont les signatures en carbone attestent d'un lien plus faible avec la matière organique d'origine terrestre, et dont les niveaux de contamination sont, à niveau trophique équivalent, plus faibles. De plus, il a été montré que la chlordécone s'adsorbe principalement sur des matières de faible granulométrie (Abarnou et

Bocquené, *in* Rocle *et al.* 2009). Cette particularité amplifie donc la contamination des espèces en lien avec les sédiments vaseux. La quantification des concentrations en chlordécone dans les sédiments fins et grossiers n'ayant pas été possible, cette caractéristique n'a pu être validée au cours de cette étude.

Dans le groupe 3 de la classification hiérarchique, les espèces Callinectes danae et Centroppomus undecimalis se distinguent cependant par un important niveau de contamination alors que leurs signatures en carbone sont relativement élevées. C. undecimalis étant l'espèce dont le niveau trophique est le plus élevé, son niveau de contamination peut être la conséquence du phénomène de bioamplification. Pour C. danae, ni son niveau trophique, ni sa signature isotopique en carbone n'expliquent son niveau de contamination. Cette observation suggère que d'autres facteurs peuvent influer sur le niveau de contamination de la faune halieutique. Une première hypothèse pourrait se baser sur une séquestration variable de la chlordécone en fonction des espèces. Les concentrations mesurées sont en effet la résultante des cinétiques d'assimilation et de dépuration de la chlordécone par les organismes. A assimilation égale, une séquestration importante de la chlordécone engendrerait donc des niveaux de contamination plus importants. Schimmel et al. (1979) ont montré que pour l'espèce Callinectes sapidus, appartenant au même genre que l'espèce Callinectes danae, aucune dépuration n'est détectable au bout de 28 jours dans un milieu non contaminé. En revanche, Bahner et al. (1977) montrent une dépuration de 30 à 50% de la chlordécone en 24-28 jours, chez une espèce de poisson (Leiostomus xanthurus) et une autre espèce de crustacé (Palaemonetes pugio). Il est donc possible qu'une importante séquestration de la chlordécone chez C. danae lui engendre d'importants niveaux de contamination. Une seconde hypothèse peut ensuite être formulée. Le fait que les signatures isotopiques soient intégratives à une échelle de quelques semaines à quelques mois, et que les niveaux de contamination en chlordécone sont le reflet de la contamination des organismes depuis leur naissance, peut engendrer un biais d'interprétation. L'ingestion ponctuelle d'une proie très contaminée (la valeur la plus élevée de contamination de la faune halieutique relevée en Martinique pendant les campagnes d'observation de 2008 à 2010 atteint plus de 15 000 µg.kg⁻¹ PF pour un échantillon de crabes du genre *Callinectes* (d'après données DSV 2010, com. pers.) aura par exemple une influence sur une longue période sur le niveau de contamination d'un individu, alors que son impact sur ses signatures isotopiques aura disparu en quelques mois.

Influence de la proximité des apports terrigènes sur les niveaux de contamination

L'influence de la proximité des apports terrigènes a été appréhendée par l'étude des différences de concentration selon les espèces entre les trois secteurs d'échantillonnage de la baie du Robert, constituant un gradient d'éloignement de l'embouchure des trois rivières permanentes, principales sources d'apports terrigènes dans la baie. Dans le chapitre 3, l'observation croisée d'un gradient décroissant des valeurs de δ^{15} N dans les différentes espèces, et d'un gradient croissant des valeurs en δ^{13} C dans les sédiments fins et grossiers, allant du fond vers la sortie, a permis de caractériser les apports terrigènes par les rivières. Le fait que les animaux évoluant sur les secteurs les plus proches des embouchures des rivières soient plus contaminés que ceux du secteur de la sortie de la baie est identifié comme la conséquence directe de l'influence de ces apports. Ce phénomène a déjà été observé chez une espèce d'anguille à l'embouchure de la rivière James aux USA (Luellen *et al.*, 2006), hautement polluée par la chlordécone à la fin des années 70. La modélisation hydrodynamique de la baie du Robert a montré que, dans cette baie ouverte vers les vents dominants, les eaux douces tendent à s'écouler en profondeur, favorisant la sédimentation de proximité (Anon. 2006, *in* Bertrand *et al.* 2009). Les concentrations en chlordécone dans les sédiments des différents secteurs n'ayant pas pu être quantifiées lors de cette étude, il n'a pas été possible de valider directement cet effet.

Influence de l'âge des individus sur les niveaux de contamination

L'étude de l'influence de la taille des espèces sur leur niveau de contamination a révélé que deux espèces, *Chloroscombrus chrysurus* et *Callinectes danae*, présentent des concentrations en chlordécone croissantes avec leur taille. La taille pouvant être considérée comme un proxi de l'âge, il y a donc un phénomène de bioaccumulation de la chlordécone au cours de leur vie. Bien qu'à notre connaissance ce phénomène n'ait jamais été rapporté pour des espèces halieutiques en milieu naturel, plusieurs auteurs ont décrit la capacité de bioaccumulation d'espèces de poissons et crustacés à partir d'expériences en laboratoire (Bahner, 1977 ; Stehlik et Merriner, 1983 ; Fisher et Clark, 1990).

Pour les autres espèces étudiées, ce phénomène n'a cependant pas été détecté. Plusieurs facteurs peuvent expliquer ce résultat. Le premier peut être lié à des gammes de taille étudiées trop petites. Cela peut être le cas pour l'espèce Lutjanus apodus, dont la plus grande taille analysée était de 31 cm, alors que les adultes peuvent atteindre 60 cm. Les techniques de pêche utilisées n'ont en plus pas permis la capture d'individus de moins de 15 cm. Le second peut être lié au niveau de contamination des espèces. Chloroscombrus chrysurus et Callinectes danae possèdent en effet les concentrations en chlordécone les plus élevées parmi les espèces étudiées, permettant d'atténuer le phénomène de bruit de fond lié aux multiples variations environnementales. De plus, le fait que l'espèce C. chrysurus soit grégaire et que les individus évoluent en bancs peut être un facteur d'homogénéité de leurs concentrations. Par ailleurs, les concentrations mesurées sont la résultante des cinétiques d'assimilation et de dépuration de la chlordécone par les organismes. Avec des cinétiques d'assimilation plus faibles, ce qui est le cas pour les espèces dont les sources d'alimentation sont moins contaminées, l'augmentation de la contamination est donc plus faible, voir diminuer au cours de la vie de certaines espèces. C'est le cas de la langouste blanche *Panulirus argus* pour laquelle une diminution des concentrations en chlordécone avec la taille est observée. Cette tendance peut s'expliquer par le fait que cette espèce migre au cours de sa vie. Les juvéniles vivent en fond de baie où les concentrations en chlordécone de leurs proies sont les plus élevées. En grandissant, ils migrent vers des eaux un peu plus profondes, puis vont se reproduire plus au large, sur des fonds pouvant atteindre 90 mètres, donc loin des zones de dépôt des rivières, pour effectuer leur reproduction (Herrnkind, 1980). C'est pour cela que dans le cadre de cette étude, des individus de P. argus ont été échantillonnés dans un quatrième secteur, en dehors de la baie du Robert. La diminution observée de la contamination des langoustes avec la taille est par ailleurs engendrée par des niveaux de contamination plus faibles des plus grands individus (LT>23 cm), principalement capturés dans ce quatrième secteur.

Influence du sexe et de la maturité des individus sur les niveaux de contamination

Contrairement à *Chloroscombrus chrysurus*, aucun phénomène de bioaccumulation n'a été observé dans le secteur de la sortie de baie pour le crabe *Callinectes danae*. Cette situation peut être le fait de l'éloignement de ce secteur des sources de contamination, mais pourrait aussi être lié au sexe des individus capturés. En effet, dans le secteur de la sortie de la baie, seules des femelles de *C. danae* ont été capturées et analysées, alors que les captures et analyses de *C. danae* du fond de la baie ne concernent que des individus mâles. Bender *et al.* (1977) et Roberts (1981) observent également une plus grande contamination des mâles de l'espèce *Callinectes sapidus* en comparaison des femelles. Ils attribuent cette différence à un relargage de la chlordécone présente dans les œufs lors de la ponte.

L'effet du sexe n'a pas été directement observé chez l'autre crustacé étudié *Panulirus argus*. Néanmoins, les femelles adultes sont moins contaminées que les femelles juvéniles, ce qui n'est pas le cas des mâles. A l'instar des crabes du genre *Callinectes*, un relargage de chlordécone par les femelles lors de la ponte peut donc être envisagé. Le fait que les juvéniles de *P. argus* vivent en fond de baie, et que les adultes sont capturés plus au large (sans distinction de sexe) dans des zones moins contaminées, ne rend néanmoins pas possible la distinction entre l'effet migration et l'effet ponte à partir de la taille de première maturité sexuelle. Pour valider cette dernière hypothèse, il serait souhaitable d'effectuer des analyses de chlordécone sur des œufs.

Influence potentielle de la mobilité des espèces sur les niveaux de contamination

Plusieurs facteurs biologiques ont été identifiés comme ayant une influence sur les niveaux de contamination des espèces marines par la chlordécone. La mobilité de ces dernières n'a cependant pas été étudiée lors de cette étude. Ce facteur pourrait néanmoins expliquer certaines variabilités de contaminations observées. En effet, nous avons mis en évidence une influence de la proximité des apports terrigènes sur les niveaux de contamination de certaines espèces. Ainsi, dans le cas de l'espèce *Panulirus argus*, la diminution de contaminationn observée au cours de sa vie a pu être reliée à sa migration ontogénique de la côte vers le large. Dans le cas des poissons, l'alimentation étant la première source de contamination, la mobilité pourrait tout d'abord expliquer une partie de la variabilité des concentrations mesurées au niveau intra-spécifique. Nous avons par exemple observé que l'espèce grégaire *Chloroscombrus chrysurus* présente une homogénéité de concentrations plus importance que d'autres

espèces non grégaires. La mobilité pourrait ensuite influer sur les différences de contamination observées entre différentes espèces, dont le potentiel de mobilité serait différent. Peu de données sont disponibles sur le potentiel de mobilité des espèces sélectionnées lors de cette étude. Une étude est néanmoins en cours sur la mobilité des espèces herbivores *Acanthurus chirurgus* et *Sparisoma chrysopterum*, ainsi que que de l'espèce carnivore *Lutjanus apodus* dans la baie du Robert. Les premiers résultats montrent que, quelque soit le type trophique, la mobilité de la très grande majorité des individus est très réduite dans la baie du Robert. Seuls, 10 à 15% des individus auraient des déplacements relativement importants, atteignant plusieurs kilomètres (Garcia J. com. pers., 2011). Ainsi, bien que la mobilité des espèces puisse avoir une influence sur leur niveau de contamination, et que l'étude du degré d'impact de ce paramètre soit souhaitable lors de prochaines études, ces résultats nous permettent de supposer que ce paramètre n'est pas prépondérent sur les niveaux de contaminations observés lors de cette étude. Le fait qu'une petite frange d'individus d'une même espèce puisse migrer de plusieurs kilomètres pourrait en revance constituer une explication aux très grandes variabilités de concentrations mesurées chez certaines espèces.

Conclusion

L'objectif de cette étude était de caractériser le devenir de la chlordécone dans les réseaux trophiques côtiers de la Martinique, et particulièrement de tenter d'identifier ses voies d'entrée à partir des apports terrigènes et sa propagation au sein de ces réseaux. Des réponses ont pu être apportées aux questions initialement posées, et d'autres questions sont dans le même temps apparues, ouvrant des perspectives de recherche en prolongement à ce travail.

- Y a-t-il une influence de la proximité des apports terrigènes sur les niveaux de contamination ? Oui, ces apports ont une influence sur les niveaux de contamination de la faune marine, puisque les individus d'une même espèce et aux caractéristiques comparables sont plus contaminés lorsqu'ils sont proches des exutoires des rivières que lorsqu'ils en sont plus éloignés.

- Y a-t-il intégration de la chlordécone par les producteurs primaires ainsi que par des animaux vivant au contact direct avec les sédiments ?

La concentration en chlordécone des producteurs primaires et celle des sédiments marins analysés ont toutes été inférieures au seuil de quantification de la méthode d'analyse utilisée. Il n'a donc pas été possible d'apporter d'élément de réponse pertinent à cette question.

- Y a t'il bioamplification de la chlordécone le long des réseaux trophiques ?

Oui, une bioamplification de la chlordécone le long des réseaux trophiques a été avérée, depuis les producteurs primaires jusqu'aux espèces de rang trophique élevé tels que les carnivores de deuxième ordre, en passant par les espèces omnivores, planctonophages et carnivores de premier ordre. Un facteur de bioamplification trophique a été estimé entre 1,4 et 1,9. Le niveau trophique des espèces n'est néanmoins pas le seul déterminant de la contamination des espèces. Le lieu de vie et le mode d'alimentation ont également été identifiés comme jouant une rôle important sur les niveaux de contamination. Ainsi, les espèces évoluant sur des fonds vaseux ou fréquentant les eaux troubles et les estuaires intègrent de la matière organique d'origine terrestre ; elles présentent des teneurs en chlordécone plus importantes que d'autres espèces de niveau trophique équivalent.

- Y a t'il bioaccumulation de la chlordécone au niveau spécifique ?

Oui, ce phénomène a été avéré chez deux espèces, *Chloroscombrus chrysurus* et *Callinectes danae*, pour lesquelles le niveau de contamination par la chlordécone est élevé. Cette caractéristique ne s'applique néanmoins pas à toutes les espèces étudiées. Une diminution des niveaux de contamination a même été observée au cours de la vie de la langouste blanche *Panulirus argus*. Elle est attribuée à une migration de l'espèce vers le large entre les phases juvéniles et adultes, et à une possible dépuration par la ponte lors de la reproduction, bien que ce dernier processus soit à confirmer.

Le présent rapport apporte donc des connaissances nouvelles sur les modalités de transfert de la chlordécone en milieu marin, en particulier sur la capacité de transfert de la molécule dans les réseaux trophiques, sur la capacité des organismes à la bioaccumuler, et sur le rôle du mode de vie et de l'alimentation des espèces sur leurs niveaux de contamination. Il apparaît donc clairement que l'écologie des espèces est un facteur prépondérant, conditionnant leurs niveaux de contamination, mais qu'une multitude d'autres facteurs peuvent interférer. Malgré une bonne avancée, ces résultats restent donc relativement généraux. Certains phénomènes ont été perçus, et il conviendrait de mieux les caractériser pour atteindre un bon degré de compréhension du devenir de la chlordécone dans le milieu marin.

Perspectives

Ce travail a permis de commencer à identifier l'impact des apports terrestres sur les niveaux de contamination de la faune marine. Néanmoins, la connaissance des apports de chlordécone à partir des rivières reste très parcellaire, ainsi que les modalités et l'étendue de leur diffusion en milieu marin. Pour poursuivre. Il conviendra d'étudier les différentes voies de diffusion de la molécule dans la colonne d'eau et sur les fonds marins. il s'agira notamment de caractériser le rôle du sédiment dans le piégeage et la dispersion de la molécule. Cette étape nécessitera une amélioration des techniques analytiques, pour pemettre de quantifier les concentrations en chlordécone, même à des niveaux faibles, dans les sédiments marins.

Concernant l'intégration et la diffusion de la chlordécone dans les compartiments biotiques, alors que la présente étude s'est centrée sur les seules macrophytes, il apparaît important d'identifier l'ensemble des producteurs primaires à la base de ces réseaux. Un effort devra notamment porter sur l'étude du rôle du phytoplancton, des débris de mangroves, des macrophytes, de la matière organique particulaire et du biofilm sur l'intégration de la chlordécone dans les réseaux trophiques. De même que pour le sédiment, les techniques analytiques devront être développées pour abaisser le seuil de détection actuel (0,45 µg.kg⁻¹ PF), qui ne permet pas de quantifier la chlordécone dans les producteurs primaires.

Les invertébrés benthiques sont apparus comme ayant un rôle potentiellement clé dans la structure des réseaux trophiques. Ils représentent en effet la base de la nourriture d'un très grand nombre d'espèces carnivores de premier ordre. Il serait donc pertinent d'évaluer leur niveau de contamination et leur rôle dans la contamination de ces carnivores. Plus généralement, une meilleure caractérisation des interactions trophiques serait souhaitable pour une meilleure compréhension des transferts trophiques de la chlordécone. Cette amélioration pourrait passer par l'utilisation d'autres traceurs complémentaires des isotopes stables du carbone et de l'azote, tels que les isotopes stables du soufre et du plomb, ainsi que certains acides gras.

Au niveau spécifique, plusieurs critères écologiques ont été identifiés comme jouant un rôle sur la contamination des organismes. Les effets du sexe et de la reproduction n'ont pu être avérés, et il serait pertinent de les explorer plus en détail. L'effet saisonnier, qui peut se révéler important dans le cas des premiers maillons trophiques, n'a par ailleurs pas été exploré. Ensuite, le cas de la langouste blanche *Panulirus argus* a révélé l'importance potentielle de la mobilité des espèces sur leurs niveaux de contamination. Il serait pertinent d'explorer plus en détail ce critère chez cette espèce présentant un intérêt commercial important, mais également chez des espèces de poissons. Cet aspect ouvrirait la voie à l'évaluation de l'exposition d'espèces pélagiques à la chlordécone. Cette étude s'est en effet focalisée uniquement sur le système herbier de phanérogames, mais une compréhension globale du devenir de la chlordécone devra passer par l'étude des écosystèmes adjacents tels que les récifs coralliens et les écosystèmes pélagiques.

Enfin, le développement de modèles de bioaccumulation de la chlordécone dans les individus, les populations et les écosystèmes permettrait une meilleure compréhension des mécanismes. A terme, ces connaissances aideraient à une meilleure gestion du risque sanitaire lié à la consommation de produits de mer, et par voie de conséquence à une valorisation durable des activités liées à la pêche.

Références bibliographiques

- Afssa, 2003. Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à l'évaluation des risques liés à la consommation de denrées alimentaires contaminées par la chlordécone en Martinique et en Guadeloupe. Afssa, Saisines n° 2003-SA-0330, 2003-SA-0132 et 2003-SA-0091. 8 p.
- Afssa, 2005. Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments concernant deux projets d'arrêtés relatifs à la teneur maximale en chlordécone que doivent présenter certaines denrées d'origine végétale et d'origine animale pour être reconnues propres à la consommation humaine. Afssa, Saisine n° 2005-SA-0279. Saisines liées : 2003-SA-0091,-0132,-0330. 2 p.
- Afssa, 2007. Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments concernant un projet d'arrêté relatif à la teneur maximale en chlordécone que ne doivent pas dépasser certaines denrées d'origine végétale et animale pour être reconnues propres à la consommation humaine. Afssa, Saisine N° 2007-SA-0377. 2 p.
- Afssa, 2007b. Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à l'actualisation des données scientifiques sur la toxicité du chlordécone en vue d'une éventuelle révision des limites tolérables d'exposition proposées par l'Afssa en 2003. Afssa, Saisine N°2007-SA- 0305. http://www.afssa.fr/Documents/RCCP2007sa0305.pdf. 6 p.
- Anon., 2006. Modélisation de la baie du Robert. Rapport final. Safege Caraïbe, Le Lamentin. LG-OR/NB011. 45 p.
- Anon., 2008. Arrêté du 30 juin 2008 relatif aux limites maximales applicables aux résidus de chlordécone que ne doivent pas dépasser certaines denrées alimentaires d'origine végétale et animale pour être reconnues propres à la consommation humaine. JORF 4 juillet 2008. NOR : AGRG0816067A. 10 p.
- Anon., 2007. Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its third meeting Revised risk profile on chlordecone. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants Persistent Organic Pollutants. Review Committee Third meeting Geneva, 19–23 November 2007.
- Behringer D. C. et Butler M. J., 2006. Stable isotope analysis of production and trophic relationships in a tropical marine hard-bottom community. Oecologia, 148 : 334-341.
- Bender M.E, Huggett R.J. and Hargis W.J., 1977. Kepone residues in Chesapeake Bay Biota, p. 14-37. In Proceedings of the Képone Seminar II, U.S. EPA, Region III, Philadelphia, Pa.
- Bertrand J. A., Abarnou A., Bocquené G., Chiffoleau J.F. et Reynal L., 2009. Diagnostic de la contamination chimique de la faune halieutique des littoraux des Antilles françaises. Campagnes 2008 en Martinique et en Guadeloupe. Ifremer, Martinique. http://www.ifremer.fr/docelec/doc/2009/rapport-6896.pdf. 136 p.
- Bocquené G. & Franco A., 2005. Pesticide contamination of the coastline of Martinique. Marine Pollution Bulletin 51: 612-619.
- Bodin N., 2005. Contaminnation des crustacés décapodes par les composés organohalogénés. Etude détaillée de la bioaccumulation des PCB chez l'araignée de mer *Maja brachydactyla*. Thèse de l'Université de Bretagne occidentale. 328 p.
- Bookhout C. G. & J. D. J. M. R. Costlow, 1980. Kepone RegTM effects on larval development of mud-crab and blue-crab. Water Air Soil Pollut. 13 (1): 57-77.
- Bouchon C. & S. Lemoine, 2007. Contamination par les pesticides des organismes marins de la baie du Grand Culde-Sac Marin (île de la Guadeloupe). UAG-Dynecar, Pointe-à-Pitre, Guadeloupe. 148 p.
- Bouchon C. & Lemoine S., 2003. Niveau de contamination par les pesticides des chaînes trophiques des milieux marins côtiers de la Guadeloupe et recherche de biomarqueurs de génotoxicité. UAG DIREN, Pointe-à-Pitre. 71 p.
- Bouchon-Navaro Y., Louis M. and Bouchon C., 1992. L'ichtyofaune des herbiers de Phanérogames marines de la baie de Fort-de-France (Martinique, Antilles Françaises). Cybium 16: 307-330.
- Bourquin A. W., P. H. Pritchard & W. R. Mahaffey, 1978. Effects of Kepone on estuarine microorganisms. Developments in industrial microbiology 19.
- Bruggeman W.A., 1982. Hydrophobic interactions in the aquatic environment. Handbook of the environmental chemistry. 2. (B). O. Hutzinger Ed. Springer Verlag Pub. : 205p.
- Butler P. A., 1963. A review of fish and wildlife service investigations during 1961 and 1962. Dans IPCS Environmental Criteria 43: Chlordecone. WHO Geneva. 1984. 57 p.
- Cabana, G., Rasmussen, J.B., 1996. Comparison of aquatic food chains using nitrogen isotopes. Proceedings of the National Academy of Sciences, 93 : 10844-10847.
- Carpenter K. E., 2002. The Living Marine Resources of the Western Central Atlantic. FAO Species Identification Guide for Fishery Purpose. Rome, FAO.

- Coat S., Bocquené G. & Godard E., 2006. Contamination of some aquatic species with the organochlorine pesticide chlordecone in Martinique. Aquat. Living Resour. 19: 181-187.
- Coat S., D. Monti, C. Bouchon & G. Lepoint, 2009. Trophic relationships in a tropical stream food web assessed by stable isotope analysis. Freshwater Biology 54: 1028-1041.
- Connolly J. P. & R. Tonelli, 1985. Modeling Kepone in the striped bass food chain in the James River Estuary. Estuar. Coast. Shelf Sci. 20: 349-366.
- Connell D.W., 1992. Quantitative structure activity relationship (QSARs) for modelling bioconcentration of lipophilic compounds. Proc. Of a Bioaccumulation workshop. Water Bd and Australian Marine Science Association Inc. Pub., 334p.
- Craig H., 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for massspectrometric analysis of carbon dioxide. Geochim. Cosmochim. Acta, 12: 133-149.
- Davies R.P., Dobbs A.J., 1984. The prediction of biocencentration in fish. Water Research, 18: 1253-1262.
- De Niro, M. J. et Epstein, S., 1978. Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals. Geochim. Cosmochim. Acta, 42 : 495-506.
- De Niro M. J. et Epstein S., 1981. Influence of diet on the distribution of nitrogen isotopes in animals. Geochim. Cosmochim. Acta, 45 : 341-351.
- Donohoe R. M. & L. R. Curtis, 1996. Estrogenic activity of chlordecone, o,p'-DDT and o,p'-DDE in juvenile rainbow trout: Induction of vitellogenesis and interaction with hepatic estrogen binding sites. Aquatic Toxicology 36 (1-2): 31-52.
- Evans C.R., Lockwood A.P.M., Evans A. and Free E., 1995. Field studies of the reproductive biology of the spinylobster *Panulirus argus* (Latreille) and *P. guttatus* (Latreille) at Bermuda. Journal of Shellfish Research 14 (2): 371-381.
- Ferraton F., 2007. Écologie trophique des juvéniles de merlu (Merluccius merluccius) dans le golfe du Lion. Thèse de doctorat, Université de Montpellier II. 212 p.
- Fisher D. J., M. E. Bender & M. H. Roberts Jr, 1983. Effects of Ingestion of Kepone-Contaminated Food by Juvenile Blue Crabs (Callinectes sapidus Rathbun). Aquat. Toxicol. 4 (3): 219-234.
- Fisher D. J. & J. R. Clark, 1990. Bioaccumulation of Kepone by grass shrimp (Palaemonetes pugio): Importance of dietary accumulation and food ration. Aquatic Toxicology 17 (2): 167-186.
- Fisk A.T., Hobson K.A., Norstrom R.J., 2001. Influence of chemical and biological factors on trophic transfer of persistent organic pollutants in the Northwater Polynya marine food web. Environmental Science and Technology, 35 : 732-738.
- Ghashghaie J., Tcherkez G., Cornic G. et Deléens E., 2001. Utilisation de la spectrométrie de masse isotopique en physiologie végétale. www.isv.cnrs-gif.fr/ebv/ghashghaie.pdf
- Gómez-Canchong P., L. Manjarrés M., Duarte L.O. and Altamar J., 2004. Atlas pesquero del area norte del Mar Caribe de Colombia. Universidad del Magadalena, Santa Marta. 230 p.
- Gosh S. & P. Thomas, 1995. Antagonistic effects of xenobiotics on steroid-induces final maturation of Atlantic croaker oocytes in vitro. *Marine Environmental Research* 39: 159-163.
- Hall L. W., Jr., L. O. Horseman & S. Zeger, 1984. Effects of organic and inorganic chemical contaminants on fertilization, hatching success, and prolarval survival of stripped bass. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 13 (6): 723-729.
- Héraud F., J.-C. Leblanc, J.-L. Volatier & M.-H. Loulergue, 2007. Actualisation de l'exposition alimentaire au chlordécone de la population antillaise. Evaluation de l'impact de mesures de maîtrise des risques. AFSSA, Paris. 51 p.
- Herrnkind W.F., 1980. Spiny lobsters : patterns of movement. In "The biology and management of lobsters" (Eds. : Cobb J.S. and Phillips B.F.), Academic Press, NY. Vol.I : 349-407.
- Hesslein R. H., Hallard K. A. et Ramlal P., 1993. Replacement of sulfur, carbon, and nitrogen in tissue of growing broad whitefish (Coregonus nasus) in response to a change in diet traced by V34S, V13C and V15N. Can. J. Fish. Aquat. Sci., 50 : 2071-2076.
- Hocdé V. et Durand G., 2010. Méthode d'analyses de chlordécone dans des produits de la mer, des sédiments et des algues. Rapport interne IDHESA Bretagne océane, 9p.
- Huggett R. J. & M. E. Bender, 1980. Kepone in the James River. Environ. Sci. Technol. 14: 918-923.
- IARC, 1979. International Agency for Research on Cancer. Evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. 20. IARC, Lyon. France.
- Kooijman S.A.L.M., 2004. The relationship between elimination rates and partition coefficients. Dynamic Energy and Mass Budgets in Biological Systems, Cambridge University Press.
- Kopp D;, Bouchon-Navaro Y., Louis M. et Bouchon C., 2007. Diel differences int he seagrass fish assemblages of a Carribean island in relation to adjacent habitat types. Aquatic Botany 87: 31-37.

45

- Leblanc J.-C., S. Gallotti, J.-L. Volatier & M.-H. Loulergue, 2005. Première évaluation de l'exposition alimentaire de la population martiniquaise au chlordécone. Propositions de limites maximales provisoires de contamination dans les principaux aliments vecteurs. AFSSA, Paris. 40 p.
- Legrand H., 2009. Base de données Cartographique des fonds marins côtiers de Martinique. Biocénoses Benthiques. Rapport final, OMMM. 76 p.
- Mac Avoy S. E., Macko S. A. et Garman G. C., 2001. Isotopic turnover in aquatic predators : quantifying the exploitation of migratory prey. Can. J. Fish. Aquat. Sci., 58 : 923-932.
- MacPhee C. & M. Ruelle, 1969. Lethal Effects of 1888 Chemicals upon Four Species of Fish From Western North America Authors. Forest, Wildl.and Range Exp.Stn., Univ.of Idaho, Moscow, ID. Bull.No.3. 112 p.
- Mallat J. & M. G. Barron, 1988. High tolerance of lampreys to kepone toxicity. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 17 (1): 73-80.
- Marchand M., Abarnou A., Marcaillou-Lebaut C., 1990. Les Polyclorobiphényles (PCB) en milieu marin. Biogéochimie et écotoxicologie. Rapports scientifiques et techniques de l'Ifremer, 18.
- Mariotti A., 1983. Atmospheric nitrogen is a reliable standard for natural 15N abundance measurements. Nature, 303 : 658-687.
- Minagawa M. et Wada E., 1984. Stepwise enrichment of 15N along food chains : Further evidence and the relation between d15N and animal age. Geochim. Cosmochim. Acta, 48 : 1135-1140.
- Owens N. J. P., 1987. Natural variations in 15N in the marine environment. Adv. Mar. Biol., 24: 389-451.
- Palomares M. L. D. & D. Pauly eds, 2009. SeaLifeBase.World Wide Web electronic publication. www.sealifebase.org, version (06/2009).
- Peterson B. J. et Fry B., 1987. Stable isotopes in ecosystem studies. Ann. Rev. Ecol. Syst., 18 : 293-320.
- Pinnegar J.K. et Polunin N.V.C., 1999. Differential fractionation of δ13C and δ15N among fish tissues: implications for the study of trophic interactions. Funct. Ecol. 13, 225-231.
- Provenzano A. J., Jr., K. B. Schmitz & M. A. Boston, 1978. Survival, duration of larval stages, and size of postlarvae of grass shrimp, Palaemonetes pugio, reared from Kepone contaminated and uncontaminated populations in Chesapeake Bay. *Estuaries* 1 (4): 239-244.
- Roberts M. H. J., 1981.Kepone distribution in delected tissues of blue crabs, Callinectes sapidus, collected form the James river and lower Chesapeake bay. *Estuaries* 4 (4): 313-320.
- Roberts M. H. J. & R. E. Bendl, 1982. Acute toxicity of Kepone to selected freshwater fish. Estuaries 5: 158-164.
- Roberts M. H. J. & D. J. Fisher, 1985. Uptake and Clearance Rates for Kepone in Two Marine Fish Species. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 14 (1): 1-6.
- Rocle N., A. Abarnou, R. Achard, A. Arimone, J. A. Bertrand, G. Bocquené, A. Catlow, J. C. Dao, F. X. De la Foye, S. Edmond, J. Gresser, P. Marie, A. C. Nivet, K. Pinte & P. Tixier, 2009. Gestion agro-environnementale intégrée du risque de contamination de la ressource halieutique par les produits phytopharmaceutiques. Cas du transfert de la chlordécone dans la baie du Robert. Site atelier de la baie du Robert, Martinique, FWI. Cemagref, Martinique. 140 p.
- Ruus A., Ugland K.I., Skaare J.U, 2002. Influence of trophic position on organochlorine concentrations and composition patterns in a marine food web, Environmental Toxicology and Chemistry, 21 : 2356-2364.
- Sanchez-Ramirez, M, 2003. Diet composition and feeding habits of Atlantic bumper, *Chloroscombrus chrysurus* (Pisces : Carangidae), larvae in the southern Gulf of Mexico. Bulletin of Marine Science 72: 675-683.
- Sanchez A. J., 2004. Feeding habits of *Lutjanus apodus* in laguna de Terminos, southwestern Gulf of Mexico. Rev. Invest. Mar. 15: 125-134.
- Schimmel S. C., J. M. Patrick, Jr., L. F. Faas, J. L. Oglesby & A. J. Wilson, Jr., 1979. Kepone: toxicity and bioaccumulation in blue crabs. *Estuaries* 2 (1): 9-15.
- Schimmel S. C. & A. J. Wilson, Jr., 1977. Acute toxicity of kepone to four estuarine animals. *Chesapeake Sci.* 18: 224-227.
- Scullion Littler D. et Masterton Littler M., 2000. Caribbean Reef Plants. OffShore Graphics, Inc. Washington. 542 p.
- Sierra L.M., Claro R.and Popova O.A.,1994. Alimentacion y relaciones tróficas. p. 263-284. In: Rodolfo Claro (ed.) Ecología de los Peces Marinos de Cuba. Instituto de Oceanología Academia de Ciencias de Cuba and Centro de Investigaciones de Quintana Roo, Mexico.
- Stehlik L.L, Merriner J.V., 1983. Effects of accumulated dietary kepone on spot (Leiostomus xanthus). Aq. Toxicol., 3: 345-358.
- Thimdee W., Deein G., Sangrungruang C., Matsunaga K., 2004. Analysis of primary food sources and trophic relationships of aquatic animals in a mangrove-fringed estuary, Khung Krabaen Bay (Thailand) using dual stable isotope techniques. Wetlands Ecol Manage 12:135-144.

- 46
- Thomas P. & J. Smith, 1993. Binding of xenobiotics to the estrogen receptor of spotted seatrout: a screening assay for potentiel estrogenic effects. *Marine Environmental Research* 35: 147-151.
- US EPA, 2000. PAN Pesticides Database Chemical Toxicity Studies on Aquatic Organisms. Ecotoxicology References. <u>http://www.pesticideinfo.org/Ref_Aquire.jsp?Rec_Id=PC35101&ReferenceNumber=344</u>.
- Vaslet A., 2009. Ichtyofaune des mangroves des Antilles : Influence des variables du milieu et approche isotopique des réseaux trophiques. Thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane. 274 p.
- Vaslet A., Bouchon-Navaro Y., Charrier G., Lois M. and Bouchon C., 2009. Spatial patterns of mangrove shoreline fish communities in relation with environmental variables in Caribbean lagoons. *Estuaries and Coasts* 33 (1): 195-210.
- Walsh G. E., K. Ainsworth & A. J. Wilson, 1977. Toxicity and uptake of kepone in marine unicellular algae. *Chesapeake Sci.* 18: 222-223.
- Werner R. A. et Brand W. A., 2001. "Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis", Rapid Communications in Mass Spectrometry, vol. 15, no. 7, pp. 501-519.